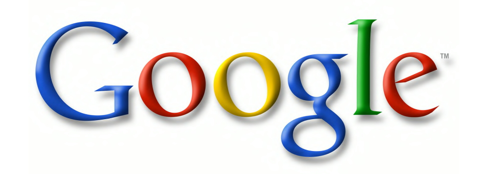




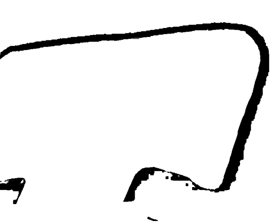


BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

12405 — PARIS, TYPOGRAPHIE LAHURE
Rue de Fleurus, 9



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

COMPRENANT

LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ

ET

L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN, CH. FRIEDEL,
CH. GIRARD, A. HENNINGER, F. DE LALANDE,
F. LE BLANC, A. RICHE, G. SALET, P. SCHÜTZENBERGER,
G. VOGT, E. WILLM & AD. WURTZ

ANNÉE 1872

2e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. — TOME XVIII

PARIS
LIBRAIRIE HACHETTE ET Cie
79, boulevard Saint-Germain
LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

1872

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 21 JUIN 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

M. Ossykovszky est nommé membre non résidant.

M. G. de Saint-Martin est nommé membre résidant.

M. Willm dépose une note imprimée de M. Favre, en réponse aux critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet. Ces critiques ayant été en partie reproduites par le *Bulletin de la Société chimique*, la note de M. Favre y figurera *in extenso*.

M. Vial envoie une note sur un nouveau procédé d'impression.

M. Berthelot présente une note sur de nouvelles expériences sur les isomères de la trichlorhydrine et sur leur transformation en glycérine.

Il insiste ensuite sur les caractères distinctifs entre la cellulose végétale et la tunicine. Cette communication est motivée par la publication d'un travail de M. Schæffer, inséré au *Bulletin* (t. xvii, p. 371), et qui tend à identifier ces deux principes.

M. Berthelot expose ses expériences sur la formation de l'acétylène par la décharge obscure, dans l'appareil Houzeau.

Il termine en communiquant un travail, fait en commun avec

M. Bardy, sur la transformation de l'éthylnaphtaline en acénaphtène. Cette transformation peut être opérée par voie pyrogénée, en faisant passer les vapeurs d'éthylnaphtaline à travers un tube chauffé au rouge vif, ou bien par voie humide, en décomposant l'éthylnaphtaline bromée par la potasse.

M. Jungfleisch est parvenu à transformer l'acide tartrique droit en acide racémique, par l'action seule de la chaleur.

La température nécessaire pour cette transformation est située entre 172 et 175°. Il faut ajouter un peu d'eau, l'acide racémique renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation, ce qui n'a pas lieu pour l'acide tartrique droit. L'acide racémique ainsi obtenu est dénué de pouvoir rotatoire; sa forme est identique à celle de l'acide naturel. On a pu le séparer en acides droit et gauche en le transformant en sel de cinchonicine.

M. Lecoq de Boisbaudran annonce un travail du même genre, relatif à l'équilibre entre les acides droit et gauche.

M. Grimaux a entrepris, dans un but tout différent, des expériences analogues sur l'acide tartrique.

M. Millot présente un mémoire sur la fabrication et l'analyse des superphosphates.

M. Lamy rappelle que, dans la séance du 15 mars dernier, il a donné quelques détails sur le nouveau procédé de M. Deacon pour la fabrication industrielle du chlore. Après avoir signalé les principales objections que ce procédé soulevait, sous le double rapport théorique et pratique, il a annoncé à la Société qu'il s'occupait d'instituer des expériences dans le but de trouver une explication rationnelle des phénomènes qui sont la base du procédé en question. M. Lamy poursuit ces expériences depuis trois mois, et, bien qu'elles ne soient pas encore complètes, il croit devoir en parler à la Société en raison d'une publication de MM. F. de Lalande et Prud'homme sur le même sujet.

Lorsqu'on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxygène sur de l'oxyde de cuivre chauffé à une température *constante*, suffisamment élevée, on obtient bien, en effet, un courant continu de chlore, mais le phénomène est plus compliqué qu'il ne paraît au premier abord, et M. Lamy ne croit pas pouvoir en essayer une explication avant d'avoir multiplié et varié les expériences qu'il a entreprises en opérant, non-seulement sur l'oxyde de cuivre, mais encore sur d'autres oxydes métalliques et sur la matière elle-même, telle que ponce, brique, porcelaine en fragments poreux ou ru-

gueux, destinés à recevoir ces oxydes, à conserver et à multiplier leurs surfaces réagissantes. De plus, la température ayant une influence capitale dans les phénomènes étudiés, il est nécessaire de faire des essais à des températures déterminées, aussi constantes que possible.

Enfin, il faut faire varier la composition du mélange d'acide chlorhydrique et d'oxygène, mesurer les quantités respectives de ces gaz, la proportion d'oxygène absorbé, d'acide chlorhydrique décomposé, le rendement en chlore. M. Lamy réalise ces conditions avec une disposition d'appareils et un mode d'opération qu'il indique sommairement.

M. Schutzenberger fait remarquer, au sujet de la note de MM. F. de Lalande et Prud'homme, que le travail que ces chimistes ont fait en commun au laboratoire de la Sorbonne, était déjà très-avancé avant que M. Lamy eût fait sa communication sur ce sujet. L'absence d'un des auteurs en avait seule retardé la publication.

M. Grimaux ajoute que, quinze jours avant la séance où il fut communiqué, M. de Lalande lui envoyait de Thann la note dont la présentation a été retardée par une circonstance particulière.

M. Lamy déclare ne soulever aucune question de priorité.

M. Vogt fait connaître un grand nombre d'amines aromatiques mixtes et secondaires, obtenues par M. Girard et lui, en partant de la naphtylamine et de la xylidine.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Nouvelles expériences sur les isomères de la trichlorhydrine, par M. BERTHELOT.

1. J'ai présenté à la Société chimique, il y a deux ans, le résultat de mes expériences sur les isomères de la trichlorhydrine, et j'ai donné un procédé régulier pour régénérer la glycérine au moyen de la trichlorhydrine. A l'aide de ce procédé, j'ai constaté que les isomères en question étaient plus nombreux qu'on ne l'avait supposé jusque-là, et qu'aucun des corps formés, sans prendre la glycérine comme point de départ, n'avait la propriété de la reproduire artificiellement.

2. MM. Friedel et Silva ont repris depuis cette question dans une série de notes présentées à l'Académie des sciences en 1871

et 1872, et qui renferment un grand nombre de faits nouveaux et intéressants. Dans l'une de ces notes (1), ils concluent à la formation de la trichlorhydrine véritable et à celle de la glycérine elle-même, au moyen de corps qui ne dériveraient pas eux-mêmes de la glycérine. Il s'agit là d'une question de fait; car les théories relatives à la constitution des composés organiques, soit qu'on les formule à la façon des auteurs précités, soit qu'on adopte d'autres interprétations, indiquent que la glycérine doit pouvoir être obtenue synthétiquement, de même que toutes les autres substances organiques.

3. Or, MM. Friedel et Silva ont-ils effectivement formé la glycérine avec un corps qu'ils auraient tiré d'une autre origine? Sans contester aucun des faits observés par ces habiles expérimentateurs, je ne regarde pas la description de leurs expériences comme démonstrative. En effet, ils déclarent qu'ils ont « préparé le chlorure de propylène à l'aide de l'iodure d'allyle, mais en ayant soin qu'il ne puisse s'y mêler aucun produit allylique. »

Cet énoncé est trop vague pour que l'on puisse discuter les procédés employés par les auteurs pour purifier : soit le propylène, toujours très-chargé de vapeur d'iodure (et de chlorure) d'allyle, que je ne connais aucun procédé certain d'en séparer; soit un chlorure de propylène, sur la préparation duquel ils ne donnent aucun détail. En tout cas, ils ont pris précisément comme point de départ de leurs expériences l'iodure d'allyle, c'est-à-dire un corps que l'on ne sait pas encore préparer sans la glycérine : c'est toujours le même *postulatum* auquel personne n'a échappé jusqu'à présent.

4. Ce qui motive mes doutes, ce sont les expériences que j'ai faites pour régénérer la glycérine avec des composés qui n'en dérivent pas, en suivant diverses marches dont certaines ne me semblent guère différer, soit en pratique, soit en théorie, de celle suivie par les auteurs; sauf en ce point essentiel que je suis parti de l'alcool isopropylique préparé avec l'acétone, au lieu de la glycérine.

D'après les auteurs, d'une part, l'action du chlorure d'iode sur l'éther isopropylchlorhydrique fournit exclusivement du chlorure de propylène (2) ; et d'autre part, l'action du chlorure d'iode à 160° sur le chlorure de propylène (préparé avec l'iodure d'allyle) fournit une certaine quantité de trichlorhydrine.

5. Or, dans le *Bulletin de la Société*, t. XIII, p. 388 (1870),

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 805. — 1872.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1382.

on trouve la description d'une expérience que j'ai faite avec l'éther isopropylchlorhydrique, préparé avec l'éther isopropyliodhydrique et le chlore, l'éther isopropyliodhydrique dérivant lui-même d'un alcool isopropylique préparé avec l'acétone. L'éther isopropylchlorhydrique de cette expérience renfermait une petite proportion d'iode, due à son origine, et qu'il n'est guère possible de séparer tout à fait dans les expériences de ce genre. L'action du chlore gazeux, effectuée à la température ordinaire, a sans doute été influencée par la présence de l'iode, et doit avoir été fort analogue à celle du chlorure d'iode. En tout cas, l'action ménagée du chlore seul sur l'éther isopropylchlorhydrique fournit une certaine proportion du chlorure de propylène étudié par MM. Friedel et Silva (1), d'après les mêmes auteurs. J'ai fait agir en deux fois successives le chlore sur l'éther isopropylchlorhydrique (renfermant de l'iode); j'aurais donc dû obtenir une proportion notable de trichlorhydrine; mais le composé que j'ai préparé n'a pas fourni trace de glycérine.

6. Désirant varier autant que possible les conditions de mes essais, et opérer en l'absence absolue de l'iode, j'ai préparé une grande quantité d'alcool isopropylique avec l'acétone pur; je l'ai changé en éther chlorhydrique, en le chauffant à 100° avec une solution très-concentrée d'acide chlorhydrique. L'éther rectifié a été traité par le chlore à la lumière diffuse, d'abord au moyen d'un courant de chlore dirigé dans le liquide, ce qui n'a donné lieu qu'à une attaque très-faible; puis le produit a été réparti dans des flacons de chlore gazeux, dans la proportion de 2 équivalents de chlore pour 1 équivalent d'éther :

$$C^6H^7Cl + Cl^2.$$

Après réaction à la lumière diffuse, j'ai rectifié les produits et isolé la portion volatile entre 150 et 160° (trois rectifications), dans laquelle devait se trouver la trichlorhydrine. Une portion très-considérable n'ayant subi qu'une chloruration incomplète (2), je l'ai traitée de nouveau par le chlore dans des flacons à la lumière diffuse, et j'ai isolé la portion volatile entre 150 et 160°; après trois rectifications, elle formait à peu près la moitié du produit total. J'ai alors chauffé entre 150 et 170° pendant quarante heures, dans des tubes séparés, avec 10 parties d'eau :

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1382.
(2) Elle devait contenir du chlorure de propylène ou ses isomères.

1° La portion volatile entre 150 et 160°, obtenue dans le premier traitement par le chlore;

2° La portion de même volatilité (150-160°), obtenue après le deuxième traitement, laquelle devait renfermer surtout de la trichlorhydrine: son poids s'élevait à 30 grammes;

3° Les produits plus volatils de ce second traitement;

4° Les produits moins volatils du premier traitement par le chlore;

5° Les produits moins volatils du deuxième traitement.

En procédant ainsi, aucune portion de trichlorhydrine ne devait m'échapper. Enfin, comme contrôle, j'ai placé, dans une sixième série de tubes, de la trichlorhydrine pure et de l'eau, et j'ai chauffé ces tubes dans le même bain d'huile que les autres, afin d'être assuré que les conditions précises de la régénération de la glycérine étaient bien réalisées dans mon expérience.

Or, aucun des produits chlorés dérivés de l'alcool isopropylique n'a fourni trace de glycérine. Les portions volatiles entre 150 et 160° étant à peine attaquées, je les ai reprises et chauffées de nouveau, chacune séparément, avec de l'eau, entre 160 et 174°, mais sans plus de succès.

Ces résultats, sans être tout à fait incompatibles avec ceux de MM. Friedel et Silva, car les conditions des préparations ne sont pas exactement les mêmes, semblent pourtant, jusqu'à preuve du contraire, attribuables à la diversité d'origine des corps mis en expérience.

7. J'ai fait encore d'autres expériences avec l'alcool propylique de fermentation, dont M. Chancel avait eu l'obligeance de me donner une cinquantaine de grammes. Je l'ai changé en éther propylchlorhydrique par l'acide chlorhydrique fumant à 100°; puis j'ai chloruré cet éther par le chlore pur dans des flacons, en suivant la même marche que ci-dessus.

Les produits volatils entre 150 et 160° n'ont pas fourni de glycérine en proportion notable; mais je ne voudrais pas dans ce cas, pas plus que pour les corps chlorés dérivés de l'hydrure de propylène, affirmer l'absence absolue de la glycérine; tandis que pour les dérivés de l'alcool isopropylique (préparés avec l'acétone) que j'ai eus entre les mains, cette absence me paraît à peu près complète.

8. Ces expériences, auxquelles je ne veux mêler aucune considération théorique, montrent combien les questions d'isomérie, de synthèse et de reproduction artificielle des composés naturels sont

délicates; avec quel scrupule la filiation véritable des produits doit être observée, soit pour éviter l'influence des impuretés dues à telle ou telle origine, soit pour prévenir celle des états isomériques qui persistent à travers une série de transformations.

Réponse à la note précédente de M. Berthelot, par MM. C. FRIEDEL et R. D. SILVA.

Les expériences que nous avons eu l'honneur de communiquer à la Société chimique et à l'Académie des sciences, et dans lesquelles nous pensons avoir montré que la glycérine peut être dérivée d'un composé ne venant pas lui-même de la glycérine, n'ont pas paru concluantes à M. Berthelot. Nous venons ici répondre à ses objections et donner quelques explications nécessaires qui, nous l'espérons, montreront que nous ne sommes pas allés au delà des conséquences légitimes de nos expériences.

Ce que nous devons d'abord reconnaître, et ce que nous n'avons nullement cherché à dissimuler, c'est que le propylène que nous avons employé provenait de l'iodure d'allyle, c'est-à-dire de la glycérine. Nous ferons voir tout à l'heure que si nous avons choisi ce mode de préparation, le seul qui nous fût accessible à cause de l'exiguïté de nos moyens de travail, il n'y a rien là néanmoins qui puisse infirmer nos conclusions. Mais nous devons à M. Berthelot l'indication des précautions que nous avons prises pour empêcher le mélange, avec le chlorure de propylène, de composés allyliques entraînés par le gaz. Cette indication n'a pu trouver place dans les Comptes rendus de l'Académie.

Le propylène, dégagé par l'action de l'acide chlorhydrique et du zinc sur une solution alcoolique d'iodure d'allyle, traversait, avant d'être mis en présence du chlorure d'iode, deux flacons laveurs renfermant de l'alcool et deux autres flacons renfermant de l'eau salée. Nous pensons que, dans ces conditions, il ne pouvait rester mélangé au propylène que des quantités insensibles d'iodure d'allyle. Quoi qu'il en soit, le propylène transformé d'abord en chloroiodure, donnait, par l'action du bi-chlorure de mercure, un chlorure parfaitement pur. Le chlorure bouillait d'une manière constante de 96 à 100°. En supposant que ce chlorure renfermât une très-faible proportion de produits allyliques, ce ne pouvait être que de la trichlorhydrine. Celle-ci, après l'action du chlorure d'iode, serait venue se mélanger avec les produits distillant à une température plus élevée et aurait pu entacher par sa présence les résul-

tats d'une première opération. Mais, même en admettant qu'il en fût ainsi, comme la chloruration du chlorure de propylène au moyen du chlorure d'iode a été répétée plusieurs fois sur la même matière et a fourni toujours la même proportion de trichlorhydrine, nous ne pouvons pas admettre qu'un mélange primitif puisse expliquer la production de glycérine que nous avons constatée. C'est le chlorure de propylène lui-même qui a donné naissance à la trichlorhydrine et non pas un produit allylique qui aurait été mélangé.

Maintenant le propylène employé a bien été préparé à l'aide de l'iodure d'allyle; mais on sait que le même gaz peut être dérivé de l'acétone et qu'il s'obtient encore dans plusieurs autres réactions, comme la décomposition de l'alcool amylique. On n'a jamais signalé de différence entre les propylènes venant de ces divers modes de préparation.

Nous avons fait voir que le chlore en agissant sur le chlorure d'isopropyle, que ce dernier provienne de l'iodure d'isopropyle préparé avec la glycérine, ou de l'alcool isopropylique obtenu par hydrogénation de l'acétone, le transforme en un mélange de méthylchloracétol et de chlorure de propylène, et que le chlorure d'iode le transforme en chlorure de propylène. Ce dernier composé ayant été obtenu sans glycérine, il nous semble que nous avions le droit de le prendre comme point de départ et de regarder un corps qui en dérive comme pouvant être produit sans partir de la glycérine.

Pour rejeter cette conclusion, il faudrait admettre une différence entre les chlorures de propylène préparés de diverses manières, différence qui jusqu'ici ne s'est révélée par aucune réaction.

Nous ne pensons pas que les nouvelles expériences de M. Berthelot indiquent une pareille différence. Nous serions bien obligés de l'admettre si, ayant opéré avec le chlorure d'isopropyle comme nous l'avons indiqué, c'est-à-dire avec le chlorure d'iode, il était arrivé à un résultat négatif. Mais ce savant chimiste s'est placé dans des conditions entièrement différentes; il a chloré à la lumière diffuse en l'absence de l'iode. D'après ce que nous avons observé, il a dû obtenir beaucoup de méthylchloracétol et de ses dérivés chlorés supérieurs, et bien moins de chlorure de propylène. Parmi les dérivés chlorés de ce dernier, ceux qui ont dû prendre naissance sont exclusivement ou presque exclusivement ceux bouillant à 125 et à 137°. S'il s'est formé de la trichlorhydrine, ce ne pouvait être qu'en quantité extrêmement faible.

Nous pensons donc que les résultats négatifs de M. Berthelot sont tout à fait d'accord avec les nôtres. Nous n'avons eu recours au chlorure d'iode que parce que le chlore ne nous avait pas conduits au but que nous nous étions proposé.

Si M. Berthelot suppose qu'il existe une différence entre les propylènes de différente provenance, il nous semble que c'est à lui de la démontrer. En attendant, nous avons le droit de les regarder comme identiques et de raisonner sur les faits acquis.

Nous ne contestons pas qu'il y ait intérêt à répéter nos expériences avec d'autres chlorures de propylène; mais, encore une fois, les moyens de travail dont nous disposons sont trop restreints pour que nous ayons jugé nécessaire de nous livrer à un travail dont le résultat ne nous semblait pas en rapport avec le temps qu'il aurait consommé et les dépenses qu'il aurait nécessitées.

Sur la cellulose et la tunicine, par M. BERTHELOT.

Le nom de *cellulose* est appliqué aujourd'hui à des principes très-divers, qui ont pour caractères communs leur composition $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$, la propriété d'être changés en glucose par les acides étendus, et celle de se colorer en bleu violacé sous les influences successives des acides concentrés, ou du chlorure de zinc, ou de divers autres agents, puis de l'iode.

Mais ces principes se distinguent les uns des autres par la résistance très-inégale qu'ils opposent à l'action hydratante des acides, laquelle commence souvent par former du glucose et un nouveau principe isomérique avec le premier, avant d'opérer une transformation totale. L'action oxydante de la potasse, avec formation d'acide oxalique, s'opère également d'une manière très-différente et à des températures inégales.

Parmi ces principes, le plus stable peut-être est la variété de la cellulose animale, que j'ai désignée sous le nom de *tunicine*, parce qu'on l'extrait de l'enveloppe des mollusques tuniciers.

Non-seulement ce principe résiste beaucoup plus que le coton ou le papier à l'action des acides, mais le fluorure de bore ne le carbonise point; tandis qu'il détruit immédiatement le papier, le coton et les divers ligneux : ce caractère est trop facile à constater pour ne pas mettre hors de doute l'existence de la tunicine comme principe distinct.

Formation de l'acétylène par la décharge obscure,
par M. BERTHELOT.

1. L'acétylène prend naissance, comme je l'ai établi, lorsque la vapeur d'un composé organique quelconque est traversée par une série d'étincelles électriques. Ayant eu occasion, il y a quelques années, d'exposer dans mes cours le procédé de M. Babo pour préparer l'ozone au moyen d'un appareil à forte tension, dont la décharge s'effectue sans étincelle à travers une grande épaisseur de verre, j'ai fait quelques essais avec le même appareil sur la formation de l'acétylène. Je faisais passer dans les tubes de l'hydrogène chargé de vapeurs hydrocarbonées. L'expérience, prolongée pendant plus d'une heure, a fourni, en effet, de l'acétylène, mais à l'état de traces presque insensibles; j'ai signalé ailleurs ce résultat (1). Récemment, j'ai répété l'expérience avec l'appareil imaginé par M. Houzeau pour la production de l'ozone. Dans les conditions où j'opérais, la décharge avait lieu sans étincelle très-brillante, mais cependant avec des étincelles véritables, peu lumineuses et que l'on pouvait apercevoir en y faisant attention. L'acétylène s'est encore formé, toujours en petite quantité; mais la proportion en était bien plus notable que dans l'appareil Babo, quoique dans ce dernier le flux d'électricité fût certainement beaucoup plus considérable.

2. Ces expériences jettent, je crois, quelque jour sur les différences qui distinguent l'action chimique de la décharge lumineuse et celle de la décharge obscure. En effet, la décharge lumineuse donne lieu à une température bien plus élevée, et plus cette température est élevée, plus la proportion d'acétylène formée est considérable : circonstance qui s'accorde avec la formation universelle de l'acétylène aux dépens des composés hydrocarbonés chauffés au rouge vif ou au rouge blanc.

L'ozone, au contraire, ne prend pas naissance sous l'influence de la chaleur, mais est détruit par elle. Aussi sa formation par la décharge électrique est-elle accrue, dans une forte proportion, lorsqu'on évite la haute température développée par les étincelles brillantes.

Les observations de M. Arn. Thenard sur la décomposition de l'acide carbonique s'accordent avec les faits précédents. Elles mon-

(1) *Revue des Cours scientifiques*, 4 juin 1870, p. 418.

trent, en effet, que la décharge obscure, dans l'appareil Houzeau, ne décompose que lentement l'acide carbonique. Dans l'appareil Babo, la décomposition serait sans doute plus lente encore. Tandis que les fortes étincelles décomposent le même gaz avec rapidité, comme on le sait depuis longtemps, et comme j'ai eu occasion de le vérifier moi-même dans mes expériences sur les équilibres chimiques.

Sur la transformation de l'éthylnaphtaline en acénaphtène, par MM. BERTHELOT et BARDY.

1. L'éthylnaphtaline est un carbure complexe préparé par MM. Fittig et Remsen, au moyen de la naphtaline bromée, de l'éther iodhydrique et du sodium, lequel peut être représenté par l'association des éléments de l'éthylène avec ceux de la naphtaline

$$C^4H^4.C^{20}H^8.$$

Il diffère par 2 équivalents d'hydrogène d'un autre carbure, l'acénaphtène,

$$C^4H^2.C^{20}H^8,$$

beau corps cristallisé, obtenu synthétiquement par l'un de nous, en faisant réagir au rouge l'éthylène ou l'acétylène sur la naphtaline; il se rencontre aussi dans le goudron de houille. Nous avons pensé que l'éthylnaphtaline pourrait être changée en acénaphtène d'une manière directe, soit par voie humide, soit par voie pyrogénée; et nous avons réussi, en effet, à opérer cette transformation par les mêmes méthodes qui ont permis à M. Berthelot d'opérer une transformation parallèle, celle de l'éthylbenzine en styrolène.

2. *Méthode pyrogénée.* — L'éthylnaphtaline, dirigée à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, s'y décompose entièrement, ou à peu près, tandis qu'elle traverse sans altération notable un tube de verre chauffé au rouge sombre. Au rouge vif, elle donne naissance à une grande quantité de naphtaline, comme il était facile de le prévoir, et à une proportion notable d'acénaphtène. Ce dernier carbure a été isolé par des distillations fractionnées, suivies d'une sublimation lente à 100° qui l'a fourni tout à fait pur, sous la forme d'aiguilles brillantes, implantées obliquement sur les parois des vases. On l'a caractérisé par ses principales propriétés, et notamment par le composé spécifique cristallisé en longues

et belles aiguilles rouges très-solubles qu'il forme avec l'oxanthracène binitré (1).

La décomposition de l'éthylnaphtaline, qui forme l'acénaphtène, répond à l'équation

$$C^4H^4.C^{20}H^8 = C^4H^2.C^{20}H^6 + H^2.$$

3. *Voie humide.* — Nous avons traité l'éthylnaphtaline, chauffée vers 180°, par 2 équivalents de brome, dans l'espérance d'obtenir l'éthylnaphtaline bromée, qui possède les propriétés d'un éther. Le composé formé est liquide et ne peut être purifié par distillation (2). Comme nous nous proposions surtout d'obtenir l'acénaphtène, nous avons traité directement le produit brut par la potasse alcoolique à 100°. Après douze heures de réaction, avec séparation de beaucoup de bromure de potassium, nous avons versé dans l'eau le contenu des matras, et isolé la couche pesante qui s'est précipitée. Elle a été soumise à une distillation fractionnée, laquelle n'a fourni que des corps liquides. Chacun de ceux-ci, spécialement les corps qui avaient passé vers 300°, a été traité par une solution alcoolique d'acide picrique; il s'est formé, dans toutes les liqueurs, un abondant précipité, constitué par l'acide picrique associé aux corps hydrocarbonés. Le produit volatil vers 300° a fourni un picrate rouge, semblable au picrate d'acénaphtène. Ce picrate, décomposé par l'ammoniaque, a donné encore une substance liquide, qui a déposé des cristaux au bout de quelque temps. Les cristaux isolés par expression, puis par sublimation, ont fourni, avec l'oxanthracène binitré, les belles aiguilles rouges qui caractérisent l'acénaphtène. Ce dernier carbure avait donc été régénéré de l'éthylnaphtaline bromée

$$C^4H^3Br.C^{20}H^8 + KHO^2 = C^4H^2.C^{20}H^6 + KBr + H^2O^2.$$

La proportion d'acénaphtène ainsi formée n'est pas très-considérable. Quoi qu'il en soit, sa formation prouve que l'éthylnaphtaline

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XII, p. 181.

(2) L'éthylbenzine bromée, au contraire, avait été obtenue sans grande difficulté dans mes expériences précédentes. Je possède encore un échantillon pur d'éthylbenzine bromée, ainsi que de l'alcool styrolénique qui en dérive. Si je fais cette remarque, c'est que M. Thorpe a eu quelque peine à préparer le premier corps, bien qu'il ait reproduit ensuite les principaux composés que j'avais découverts (*Proc. Roy. Soc.*, p. 123, 1870), et que M. Fittig semble avoir échoué récemment, en obtenant à la place de l'éthylbenzine bromée le styrolène, que j'avais signalé comme un produit de décomposition : je pense qu'il a opéré sur de trop grandes quantités de matière à la fois et trop brusqué l'action du brome.

est un hydrure d'acénaphtène; elle fournit une nouvelle preuve de la concordance qui règne entre la théorie des doubles décompositions opérées par voie humide et celle des réactions pyrogénées.

Note sur la fabrication des superphosphates, par M. A. MILLOT.

Les coprolithes françaises ont été très-peu employées seules jusqu'à présent dans la fabrication des superphosphates à cause des difficultés que l'on a rencontrées dans l'attaque de ces produits par l'acide sulfurique.

Le mode de traitement adopté consiste dans l'attaque de la poudre de nodules par une quantité d'acide sulfurique à 50 ou 55°, un peu plus grande que celle qui serait nécessaire pour transformer le carbonate de chaux en sulfate de chaux et le phosphate tribasique de chaux en phosphate acide et en plâtre.

Un premier inconvénient de ce mode d'opérer est que le produit se prend par le séchage à l'air libre en une masse compacte qui nécessite un nouveau broyage pour permettre l'épandage de l'engrais. Ce durcissement est dû à la formation du plâtre qui fait prise par la dessiccation.

Aussi n'a-t-on guère employé les coprolithes dans cette fabrication qu'en mélange avec des os, des noirs ou des phosphorites, produits riches en phosphates de chaux et contenant peu de carbonates. Ces matières, attaquées seules par l'acide sulfurique, donnent des masses pâteuses très-difficiles à sécher. En les mélangeant avec des coprolithes, en proportion convenable, généralement 2 part. d'os ou d'apatite riche pour 1 part. de poudre de nodules, on obtient un séchage lent et on évite sensiblement la prise des produits.

Emploi simultané de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. — Ayant à faire, en 1869, une fabrication de 50 tonnes de superphosphates, à la ferme extérieure de Grignon, j'ai employé :

100 part. de phosphate de chaux des Ardennes, dosant 19,7 pour 100 d'acide phosphorique;

60 part. d'acide sulfurique à 53°;

15 part. d'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions on obtient, aussitôt après le brassage, un produit pulvérulent ne séchant que lentement à l'air, à cause de la présence du chlorure de calcium; ce corps hydrate pendant le séchage le sulfate de chaux et l'empêche de faire prise.

Mais à l'analyse des produits, je reconnus une difficulté bien plus grande encore et qui avait été déjà signalée en Angleterre, c'est qu'une grande partie de l'acide phosphorique, soluble le premier jour, devenait insoluble au bout d'un certain temps.

En Angleterre, on a appelé ce produit phosphate réduit ou régénéré ; en France, on lui a donné le nom de phosphate rétrogradé.

L'analyse d'un échantillon moyen de la fabrication, pris deux jours après l'attaque par l'acide, a donné les résultats suivants :

100 kilog. de coprolithes avaient fourni 160 kilog. de superphosphates contenant :

Acide phosphorique soluble..........	15,70
» » insoluble........	4 »

Six semaines plus tard, les produits étaient sensiblement secs ; le même mélange pesait 150 et contenait :

Acide phosphorique soluble..	9	diff. 6,70
» » insoluble	10,70	

Ce qui donnait, pour 100 part. :

Acide phosphorique soluble...........	5,9
» » insoluble.........	7,20

On comprend d'après ces analyses que les superphosphates se vendant actuellement au titre en acide phosphorique soluble, ces produits ne soient pas plus employés, le phosphate insoluble ayant une valeur commerciale très-faible.

J'ai cherché à déterminer la cause de ce phénomène, et j'ai reconnu qu'une des principales raisons était la pulvérisation incomplète des produits commerciaux.

Influence de la pulvérisation des poudres sur la rétrogradation de l'acide phosphorique soluble. — La poudre employée précédemment était une des plus fines du commerce, séparée au tamis de soie ; elle renfermait dans 100 part. :

Partie fine.........................	61
Grains restés sur le tamis..............	39

En attaquant de semblables produits par de l'acide à 53° sans les avoir préalablement tamisés, on laisse toujours une certaine quantité de carbonate de chaux non attaqué.

En effet, le produit insoluble le deuxième jour de la fabrication, traité par l'acide chlorhydrique, donne toujours une vive efferves-

cence d'acide carbonique; de plus, il ne se fait pas sensiblement de phosphate acide de chaux dans ces conditions.

M. Deherain et M. Weber avaient déjà reconnu que, dans les produits commerciaux, la quantité de chaux que l'on trouvait dans la partie soluble était toujours insuffisante pour former, avec l'acide sulfurique et l'acide phosphorique solubles, du sulfate de chaux et du phosphate acide de chaux.

Si l'on précipite par l'alcool les solutions de superphosphates, le précipité lavé sur le filtre à l'alcool n'est formé que de sulfate acide de chaux. Il est vrai que l'on peut objecter que s'il existait du phosphate acide de chaux en solution, en présence d'acide sulfurique libre, il pourrait se former, par l'action de l'alcool, du sulfate de chaux, bien que le phosphate monocalcique soit précipité également par l'alcool.

Mais en évaporant les solutions aqueuses de ces produits, je n'ai obtenu que du sulfate de chaux et de l'acide phosphorique libre, et je n'ai jamais pu isoler de phosphate acide de chaux par ce procédé.

De plus, de nombreux dosages de ces produits m'ont montré que la quantité de chaux contenue dans la solution des superphosphates commerciaux faits avec des coprolithes, était strictement suffisante ou en défaut pour former, avec l'acide sulfurique, du sulfate de chaux, et qu'il restait du phosphate de chaux non attaqué.

Les produits secs traités par l'eau laissent un résidu insoluble qui ne donne lieu à aucune effervescence avec l'acide chlorhydrique.

Le carbonate de chaux laissé inattaqué le premier jour a donc été attaqué par l'acide phosphorique libre et a dû donner naissance à du phosphate bicalcique insoluble.

M. Eugène Pelouze a montré, en effet, que l'acide phosphorique attaque les carbonates et se transforme en phosphate bicalcique de chaux, même dans une liqueur acide.

Pour étudier l'influence de la pulvérisation des produits, j'ai fait trois expériences en employant la même quantité d'acide sur un même poids de poudre :

1° Poudre fine passée au travers du tamis;

2° Tout-venant;

3° Partie restée sur le tamis.

La quantité d'acide phosphorique soluble obtenue le jour de la

fabrication est d'autant plus considérable que les poudres sont plus fines, et la quantité d'acide rétrogradé après le séchage est d'autant plus grande que l'on a laissé plus de produit inattaqué le premier jour.

En outre, j'ai reconnu que la rétrogradation de l'acide phosphorique s'arrête lorsque le séchage des produits à l'air libre est terminé, et que si l'on empêche la dessiccation des superphosphates, il n'y a pas de rétrogradation.

Fabrication des superphosphates avec des produits blutés. — Les recherches postérieures ont été faites sur des produits blutés au tamis de soie; dans ce cas, on est obligé d'ajouter une certaine quantité d'eau à l'acide sulfurique, sans quoi l'attaque étant trop rapide, on ne peut pas empâter tout le phosphate dans l'acide, et il reste une partie de la poudre non attaquée.

Dans ces conditions, la solution aqueuse renferme toujours une quantité de chaux plus considérable que celle qui serait nécessaire pour faire du sulfate de chaux avec l'acide sulfurique contenu dans la liqueur. Le superphosphate contient donc du phosphate monocalcique : aussi les précipités obtenus par l'alcool et repris par l'eau après lavage à l'alcool donnent-ils du phosphate acide de chaux. L'évaporation des solutions aqueuses des superphosphates donne, après le dépôt de sulfate de chaux, un magma de phosphate acide de chaux et d'acide phosphorique libre.

Plus on augmente la proportion d'eau et plus le produit contient de phosphate acide de chaux et moins d'acide phosphorique libre si l'on n'a employé que la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour faire du phosphate acide de chaux.

Les poudres présentaient la composition normale des coprolithes des Ardennes.

Elles contenaient pour 100 :

Silice	39,83
Acide phosphorique	19,68
Chaux	28 »
Magnésie	1,12
Protoxyde de fer	0,613
Peroxyde de fer	1,383
Acide carbonique	8
Eau	0,45
Total	99,08

Pour transformer le carbonate de chaux en sulfate de chaux, et le phosphate de chaux en phosphate acide, il faudrait 53 part. 0/0 d'acide sulfurique à 53°.

Pour transformer tous les phosphates en acide phosphorique, il faudrait 73 part. d'acide.

J'ai employé dans une première série d'expériences :

100	parties	de coprolithes tamisés;
60	»	d'acide à 53°;
40	»	d'eau.

Le produit pesait le lendemain 190 gr., et après séchage d'un mois à l'air libre, puis dessiccation à l'étuve à 40°, 147gr,50.

Le produit sec ne s'était pas pris en masse à cause de la lenteur du séchage.

Dosages le deuxième jour de la fabrication, rapportés à 100 de produit sec :

	Partie soluble le 2e jour de la fabrication.	Partie soluble après le séchage.
Acide sulfurique	22,31	22,65
Acide phosphorique	11,09	9,35
Chaux	17,93	17,80
Magnésie	0,70	0,70
Fer	0	0

On ne trouve jamais de fer, à moins d'excès très-considérables d'acide sulfurique.

	Partie insoluble le 2e jour, rapportée à 100e de produit sec.	Partie insoluble après le séchage.
Acide phosphorique	1,60	3,30
Chaux	1,63	1,700
Fer à l'état de protoxyde de fer	0,270	0,117
» peroxyde de fer	0,574	0,725

On voit : 1° que la quantité de chaux contenue dans le produit insoluble n'a pas sensiblement varié ;

2° Que le protoxyde de fer est passé presque entièrement à l'état de peroxyde pendant le séchage;

3° Que l'acide phosphorique existant le premier jour dans le produit insoluble est insuffisant pour former avec la chaux du phosphate tribasique de chaux, et avec les oxydes de fer des phosphates de fer;

4° Que l'acide phosphorique qui existe dans le produit insoluble a plus que doublé pendant la dessiccation.

La quantité d'acide phosphorique contenue dans le produit insoluble après séchage est insuffisante pour former, avec la chaux même, du phosphate acide de chaux; il faut donc nécessairement qu'une partie de cet acide soit combinée aux oxydes de fer.

Si l'on admet que le protoxyde de fer forme, avec l'acide phosphorique, du phosphate tribasique de protoxyde de fer, et le peroxyde de fer du phosphate neutre de sesquioxyde de fer,

Le premier prendra	0,08	d'acide phosphorique,
Le deuxième......	0,925	»
Total.......	1,005	

En retranchant ce nombre de la quantité totale d'acide phosphorique insoluble, il reste 2,25 combiné à la chaux, ce qui représente exactement la quantité théorique nécessaire pour former, avec la chaux, du phosphate bicalcique.

Pour m'assurer de ces résultats, j'ai épuisé par l'eau 20 gr. de produit sec jusqu'à ce que les eaux de lavage fussent entièrement exemptes de plâtre et d'acide phosphorique.

Le produit desséché contenait pour 100 de matière attaquée par l'acide :

Chaux...............................	8,22
Sesquioxyde de fer..................	11,66
Acide phosphorique..................	20,75

Je l'ai dissout dans l'acide chlorhydrique précipité par l'ammoniaque et repris par l'acide acétique à froid.

J'ai obtenu un précipité de phosphate neutre de fer, $PhO^5.Fe^2O^3$, contenant :

Acide phosphorique..................	10,32
Sesquioxyde de fer..................	11,66

J'ai précipité la liqueur filtrée par l'ammoniaque et j'ai obtenu un précipité de phosphate tribasique renfermant 7 d'acide phosphorique; la liqueur filtrée contenait encore 4 d'acide phosphorique uni à l'ammoniaque.

En résumé, je crois que la rétrogradation des phosphates dans le traitement des coprolithes par l'acide sulfurique est due aux causes suivantes :

1° A ce que les poudres commerciales sont incomplétement broyées, ce qui laisse le premier jour de la fabrication du carbonate de chaux et du phosphate de chaux non attaqué, bien que l'on ait employé un excès d'acide;

2° Que la rétrogradation est d'autant plus grande que la quantité de phosphate de chaux non attaqué le premier jour est plus considérable ;

3° Que la quantité de phosphate acide de chaux obtenue varie avec la quantité d'eau employée, si l'on ne met pas un excès d'acide sulfurique et si les produits sont convenablement pulvérisés ;

4° Que le produit insoluble après séchage est un mélange de phosphate neutre de peroxyde de fer et de phosphate bicalcique de chaux ;

5° Que le protoxyde de fer qui se trouve dans les coprolithes se transforme, pendant le séchage des superphosphates, en sesquioxyde de fer qui se combine à l'acide phosphorique libre, comme celui qui existait primitivement dans le produit ;

6° Que lorsque tout le phosphate de chaux a été attaqué le premier jour, il n'y a pas d'autre rétrogradation par le séchage que celle qui est due à la présence du fer, quand la température ne dépasse pas 30 ou 40°.

Dosage du phosphate rétrogradé. — On a reconnu depuis longtemps, en Angleterre, que le produit insoluble des superphosphates est beaucoup plus facilement soluble dans les différents sels que le phosphate primitif.

Dans la croyance que ce produit renfermait isolément du phosphate primitif non attaqué et du phosphate redevenu insoluble, on a préconisé différents procédés de séparation de ces corps.

On a employé d'abord la solution de bicarbonate de soude qui dissolvait une partie du phosphate bicalcique sans toutefois le dissoudre entièrement, puis la solution étendue d'oxalate d'ammoniaque. Je me suis assuré que le produit insoluble le premier jour, bouilli un quart d'heure avec une solution contenant 1 gr. d'oxalate d'ammoniaque dans 200 centim. cubes d'eau, abandonne presque tout l'acide phosphorique qu'il contient.

Dernièrement, M. Fresenius a proposé dans le cas de superphosphates faits avec des phosphorites l'emploi d'une solution de citrate d'ammoniaque marquant 1°,09. Cette solution dissout également une partie du phosphate insoluble le premier jour, quand il s'agit des coprolithes.

L'acide acétique dissout seulement une partie du phosphate bicalcique en laissant inattaqués les phosphates de fer ; je crois que dans les dosages de superphosphates de commerce, dans lesquels

on emploie toujours un excès d'acide sulfurique pour éviter la rétrogradation, le procédé le plus simple et le plus exact consiste, après avoir séparé le phosphate soluble, à redissoudre dans l'acide chlorhydrique ce qui est insoluble, à précipiter par l'ammoniaque, puis à reprendre par l'acide acétique ; on séparera le phosphate de fer par le filtre, et le liquide filtré contiendra tout l'acide phosphorique qui se trouvait dans le produit à l'état de phosphate bicalcique, et auquel on attribuera une valeur propre.

On a essayé fréquemment dans l'industrie d'attaquer les nodules par l'acide phosphorique extrait d'autres produits; on a été obligé de renoncer partout à ce procédé. En effet, l'acide phosphorique attaquant le phosphate tribasique et les carbonates contenus dans les coprolithes, il se formait du phosphate bibasique insoluble pendant le séchage, comme dans la rétrogradation ordinaire des superphosphates.

M. Way, en Angleterre, avait reconnu que l'on obtenait bien moins de phosphate soluble en attaquant la moitié des phosphates par la totalité de l'acide sulfurique que l'on voulait employer, et ajoutant ensuite après l'attaque complète la seconde moitié des poudres, ce qui s'explique comme dans le cas précédent.

Je me propose, dans une prochaine communication, d'indiquer les doses d'acide sulfurique et d'eau les plus convenables pour obtenir à l'aide des coprolithes soit des superphosphates, soit des phosphates bicalciques, en attaquant, dans ce dernier cas, les poudres par des doses très-faibles d'acide sulfurique, et d'étendre cette étude aux autres minerais de phosphate de chaux actuellement employés.

Dosage de l'acide phosphorique.— Les dosages d'acide phosphorique ont été faits en séparant les matières étrangères par le procédé de M. Brassier. Ainsi que M. Joulie l'a montré dernièrement en ajoutant un grand excès de citrate de magnésie à une dissolution de phosphates, on obtient un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien contenant tout l'acide phosphorique, plus un petit excès de citrate de magnésie.

L'acide phosphorique peut alors être dosé dans ce précipité avec la plus grande facilité. Depuis la publication du travail de M. Joulie, j'ai employé exclusivement le dosage à l'urane, qui donne des résultats remarquablement exacts en suivant ses indications.

Dans le cours de ces recherches, je me suis aperçu que le pho phate ammoniaco-magnésien, obtenu en présence de l'acide citri-

que, différait notablement du phosphate en étoiles ordinaire, bien qu'il offrît exactement la même composition.

Ce corps se présente sous des formes différentes, suivant la quantité d'acide citrique que l'on a introduite dans la liqueur.

Sa forme cristalline est un prisme droit à 6 pans dont 3 faces sont souvent très-développées et qui présentent quelquefois des troncatures sur les faces de la base et du sommet, inclinées en sens contraires.

Si la quantité de citrate d'ammoniaque est peu considérable, ces cristaux se réunissent en étoiles à six branches; avec plus de citrate, les cristaux grossissent et restent isolés. Enfin, avec un grand excès de ce réactif, on n'obtient plus que des dodécaèdres.

Ces cristaux se dissolvent à l'ébullition dans la solution de citrate d'ammoniaque, et cristallisent par le refroidissement.

Ils sont analogues aux cristanx de phosphate ammoniaco-magnésien que l'on constate dans l'urine putréfiée, et on peut également les obtenir en ajoutant de la magnésie en gelée dans du phosphate acide d'ammoniaque, et en maintenant toujours la liqueur fortement acide.

M. Lhôte a reconnu également que ce composé différait du phosphate ammoniaco-magnésien ordinaire, en ce qu'il se précipitait beaucoup plus rapidement; quelques heures suffisent, en effet, à sa précipitation complète.

Sur les combinaisons bromées du molybdène, par M. A. ATTERBERG (1).

Le molybdène a été préparé par l'action de la chaleur sur le molybdate d'ammoniaque et par réduction du résidu dans un courant d'hydrogène. Ce métal fut chauffé dans de la vapeur du brome. Il en résulta comme principal produit le bromure Mo^3Br^6 sous la forme d'une masse jaune-rougeâtre. Ce bromure a été dissous dans une solution de potasse ou de soude caustique, puis précipité par l'acide acétique. On obtint ainsi l'hydrate $Mo^3Br^4 2OH + 8H^2O$, qui fut dissous dans une solution alcaline. Par l'addition d'un excès d'un acide quelconque on obtient les sels correspondants décrits plus loin.

Pour l'analyse de ces combinaisons, on les a traitées avec du carbonate de soude ou de potasse en fusion, mélangé avec un peu

(1) *Nagra bidrag till kannedomen om Molybden*. Stockholm, 1872. Thèse pour le doctorat, in-8°. — Correspondance de M. Clève.

de nitre. La masse fondue a été dissoute dans l'eau, et portée à l'ébullition avec du sulfure d'ammonium.

L'ébullition de cette solution avec de l'acide sulfurique étendu en a ensuite précipité le sulfure de molybdène.

Ce sulfure a été recueilli sur un filtre séché à 100° et pesé. On a calciné ensuite une certaine quantité du sulfure dans un courant d'hydrogène ou d'hydrogène sulfuré, d'où résulta le sulfure MoS^2.

Dans la liqueur filtrée du sulfure de molybdène, on a précipité le brome à l'état de bromure d'argent, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré.

Le *bromure de molybdène bromé* $Mo^3Br^4Br^2$ est une poudre rouge-jaune, infusible, insoluble dans l'eau et dans les acides, aisément soluble dans les solutions alcalines. On y a trouvé 61,40 % de brome; le calcul en exige 62,49.

L'*hydrate* $Mo^3Br^4.2OH+8H^2O$ se sépare des solutions alcalines du bromure, lorsqu'elles attirent l'acide carbonique de l'air, ou lorsqu'on y ajoute du sel ammoniac. Petits cristaux jaune d'or, qui perdent la totalité de leur eau lorsqu'on les chauffe dans un courant d'acide carbonique. (Trouvé 20,81 %. Calculé 20,61 pour $9H^2O$).

Le *chlorure* $Mo^3Br^4.Cl^2+3H^2O$ forme une poudre jaune, pesante:

	Trouvé.	Calculé.
Mo..........	39.98	39.29
Br..........	43.40	43.66
Cl..........	9.98	9.68

Le *fluorure* $Mo^3Br^4Fl^2+3H^2O$ est semblable au sel précédent:

	Trouvé.	Calculé.
Br.........	44.67	45.71
Fl..........	4.53	5.43
H^2O........	6.00	7.71

Le *sulfate* $Mo^3Br^4.O^2.SO^2+3H^2O$ est un précipité jaune insoluble:

	Trouvé.	Calculé.
Mo.........	37.94	38.00
Br.........	42.49	42.22
SO^3........	9.57	10.55
H^2O........	6.25	7.12

Le *chromate* $Mo^3Br^4.O^2.CrO^3+2H^2O$ a été obtenu par l'addition de bichromate de potasse à la solution alcaline de l'hydrate. La

solution claire dépose par l'addition d'un acide un précipité volumineux et pesant, de couleur pourpre :

	Trouvé.	Calculé.
Mo........ ..	39.76	37.88
Br..........	41.64	42.09
CrO^3.......	11.84	13.20

Le *molybdate* $Mo^3Br^4.O^2.MoO^3+2H^2O$ a été préparé par l'addition d'acide acétique aux solutions mélangées de molybdate d'ammoniaque et de l'hydrate, dissous dans un alcali. Poudre rouge jaune renfermant Mo = 47,79 °/₀ et Br = 39,50 °/₀.

Oxalate : $Mo^3Br^4.O^2.C^2O^3+4H^2O$. — Précipité jaune foncé.

	Trouvé.	Calculé.
Mo..........	37.16	37.50
Br..........	41.35	41.66
C^2O^3........	9.71	9.38
H^2O.........	9.26	9.38

L'*azotate* est probablement formé par l'ébullition de l'hydrate avec de l'acide azotique. On obtient alors une poudre d'une belle couleur jaune, qui perd la totalité de l'acide azotique par la dessiccation à 100°.

Phosphate : $\left.\begin{matrix}Mo^3Br^4O^2\\ 4HO\end{matrix}\right\}2PhO$. — Poudre jaune, obtenue par l'addition de l'acide phosphorique à la solution alcaline de l'hydrate :

	Trouvé.	Calculé.
Mo..........	36.86	35.90
Br..........	41.86	39.90
Ph^2O^5.......	17.49	17.71

Cyanure. — Lorsqu'on dissout l'hydrate ou le chlorure dans une solution de cyanure de potassium, on obtient une solution rouge-jaune, qui prend une couleur plus foncée et brunâtre par l'ébullition, et contient alors plusieurs combinaisons. Un de ces corps cristallise en tables jaunes rectangulaires, mais la faible quantité qu'on en a obtenue n'a permis qu'une détermination du potassium, on en a trouvé 29,93 °/₀. La formule est très-probablement $Mo^3Br^2Cy^4+8KCy$, qui exige 29,17 de potassium. Ce cyanure appartiendrait dans ce cas à une autre série que les combinaisons bromées précédentes, puisqu'il ne renferme que 2 atomes du brome.

●

Sur la constitution de l'acide tannique, par M. Hugo SCHIFF.

Dans la séance du 4 août 1871, j'ai eu l'honneur d'exposer à la

Société chimique les résultats de mes recherches sur l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide gallique et sur la formation artificielle de l'acide tannique (1).

La formule que j'ai proposée pour cet acide était celle d'un anhydride alcoolique de l'acide gallique :

$$
\begin{array}{c}
C^6H^2\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ (OH)^2 \end{array}\right. \\
O \\
C^6H^2 \begin{array}{l} (OH)^2 \\ CO.OH, \end{array}
\end{array}
$$

formule fondée sur l'analyse de l'acide et d'un dérivé tétracétylique. Ce dernier a été préparé par l'action de l'alcool aqueux sur le produit obtenu directement au moyen de l'acide gallique et de l'oxychlorure de phosphore, dessiccation du produit décomposé et action de l'anhydride acétique sur la masse desséchée.

Dans la continuation de ces recherches, j'ai obtenu des résultats qui mettent hors de doute que l'acide tannique naturel n'est autre chose que de l'acide digallique.

En traitant le tannin le plus pur du commerce par un mélange d'anhydride et d'acide acétiques, j'ai obtenu jusqu'à 90 °/₀ d'acide acétotannique, qui peut être séparé facilement de la petite quantité de glucose triacétique soluble dans l'eau et dans l'alcool, comme on sait d'après les recherches remarquables de M. Schützenberger.

La détermination directe de l'acétyle dans le dérivé acétique, obtenu soit par le tannin, soit par le produit résultant de l'action de l'acide arsénique sur l'acide gallique, démontre que ce dérivé est de l'acide *pentacétotannique*.

J'ai d'abord pensé à une isomérie entre les acides tanniques obtenus par les méthodes différentes, et c'est en vue d'une telle isomérie que j'ai étudié de nouveau l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide gallique. Or, dans le cours de cette étude, j'ai été conduit à un résultat assez singulier. La poudre jaune, qui forme le produit direct de la réaction indiquée et qui donne de l'acide tannique par l'action de l'eau, n'est pas de l'acide tannique mélangé à $POCl^3$, mais un vrai dérivé de l'acide digallique $C^{14}H^{10}O^9$ dans lequel H^2 est remplacé par le résidu (POCl) de l'oxychlorure de phosphore, donc $C^{14}H^8(POCl)O^9$.

Cette combinaison se décompose avec la plus grande facilité par

ulletin, t. xv, p. 5, et t. xvi, p. 198.

l'eau, et selon la température et la quantité d'eau, la décomposition a lieu d'après l'une des deux équations :

$$C^{13}H^4O^2\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right>POCl \\ (OH)^3 \\ CO.OH \end{array}\right. + 3H^2O = C^{13}H^4O^2\left\{\begin{array}{l}(OH)^5\\CO.OH\end{array}\right. + PH^3O^4 + HCl.$$

$$C^{13}H^4O^2\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}O\\O\end{array}\right>POCl \\ (OH)^3 \\ CO.OH \end{array}\right. + 2H^2O = C^{13}H^4O^2\left\{\begin{array}{l}O\\(OH)^3\\C'O.OH\end{array}\right. + PH^3O^4 + HCl.$$

Dans ce dernier cas, il se forme un anhydride tannique, qui se transforme en partie en acide tannique. Si un tel mélange est traité par l'anhydride acétique, il en résulte un mélange d'un composé triacétique, à 30 % d'acétyle, avec un dérivé pentacétique à 41 % d'acétyle. C'était un mélange de ce genre qui m'avait conduit à la formule de l'acide tétracétotannique, et par conséquent à la formule de l'anhydride alcoolique de l'acide gallique, formule proposée dans ma première communication.

Une série de recherches sur l'acide tannique obtenu par l'oxychlorure de phosphore m'a démontré que l'acide purifié par la décomposition du sel de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré conduit pareillement à un dérivé pentacétique, identique à celui obtenu par l'acide tannique préparé par d'autres méthodes. Ce fait ne permet plus de considérer l'acide tannique comme un anhydride *alcoolique* de l'acide gallique, et la seule formule admissible est celle de l'anhydride *éthéré :*

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\OH\\OH\\O\end{array}\right. \\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO\\OH\\OH\\OH\end{array}\right. \end{array}\right. = C^{14}H^{10}O^9.$$

La formule de l'acide ellagique, dérivée de celle de l'acide digallique, doit subir une transformation analogue. On a :

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\OH\\O\\O\end{array}\right. \quad C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO\\O\\OH\\OH\end{array}\right. \qquad\qquad C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO\\OH\\O\\O\end{array}\right. \quad C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO\\O\\OH\\O\end{array}\right.$$

Acide ellagique (110°). Anhydride (210°).

On sait que l'acide digallique (tannique) se décompose facilement en deux molécules d'acide gallique. L'acide ellagique a aussi été transformé en acide gallique par Pelouze. Il n'en est pas de même avec l'acide *rufigallique*. Ce composé n'a plus les propriétés d'un acide, il ne présente plus de ressemblance, ni physique, ni chimique, avec les deux autres composés, et ne se transforme plus en acide gallique. Aussi au moment où l'on observe le commencement de la formation de l'acide rufigallique dans une solution sulfurique d'acide gallique, la solution versée dans un excès d'eau glacée ne contient pas trace d'acide tannique. Je maintiens donc pour l'acide rufigallique ma première formule :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^2\left\{\begin{array}{l} CO \\ OH \\ OH \end{array}\right. \\ \quad O \\ C^6H^2\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \\ CO \end{array}\right. \end{array}\right\rangle O$$

La formule de structure :

$$\begin{array}{ccccccccc} OH_{C} & = & C^{H} & & & & {}^{H}C & - & C^{OH} \\ HC & & & C & - O - & C & & & CH \\ OH^{C} & - & C & & & & C & - & C_{OH} \\ & & OC & & - O - & & CO & & \end{array}$$

fait ressortir très-bien les relations entre l'acide rufigallique, l'anthracène et l'oxyquinone.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide carbonique combiné dans les eaux, par M. Edw. NICHOLSON (1).

L'auteur a expérimenté les différentes méthodes proposées pour ce dosage, entre autres celle recommandée par M. Lory, et qui est fondée sur le titrage à l'aide d'une solution chlorhydrique de phosphate de cuivre récemment précipité. Cette méthode est très-défectueuse, le sel de cuivre ne jouant en réalité que le rôle de témoin.

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 137.

Les méthodes qui ont fourni à l'auteur les meilleurs résultats sont les suivantes :

1° La précipitation de l'acide carbonique par le lait de chaux ou par le chlorure de baryum ammoniacal, suivie du dosage de CO^2, soit par la perte de poids éprouvée par la calcination, soit par la transformation du précipité en sulfate.

2° L'expulsion de l'acide carbonique et la mesure du gaz dégagé. Cette méthode, qui exige des appareils compliqués et beaucoup de soin, permet de doser successivement l'acide carbonique libre et l'acide combiné.

Sur la sensibilité de la réaction de l'acide azotique sur la brucine, par M. Edw. NICHOLSON (1).

L'auteur a préparé une solution de nitrate de potasse renfermant 0gr,1 d'acide nitrique par litre et a étendu cette solution successivement de 10, 100, 1000 et 10 000 fois son volume d'eau ordinaire (renfermant 0gr,2 de carbonate de chaux par litre, du chlorure de sodium, mais exempte d'acide nitrique). 1cc de chacune des solutions diluées fut évaporé à sec dans une petite capsule ; le résidu fut traité par une goutte ou deux d'acide nitrique pur, puis additionné d'un petit fragment de brucine. La solution primitive donne une coloration rouge de sang, passant à l'orange ; avec la première dilution (0gr,01 d'acide par litre) la coloration fut d'un rouge foncé ; la seconde dilution (0gr,001 par litre), ainsi que la troisième, donnèrent encore une coloration rose sensible. La dernière, ne renfermant que 0gr,0000l d'acide par litre, donne également une coloration rose autour du fragment de brucine.

Sur la recherche de l'acide azoteux ou azotique dans l'acide sulfurique du commerce, par M. Em. KOPP (2).

L'auteur se sert, pour cette recherche, et même pour le dosage, de la diphénylamine arrosée d'acide sulfurique ; par l'addition d'eau, la température s'élève assez pour dissoudre la diphénylamine ; on ajoute ensuite une plus grande quantité d'acide sulfurique pur. La solution sulfurique incolore donne dans l'acide sulfurique ordinaire une coloration d'un bleu intense, même si cet acide ne renferme

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 89.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 284. — 1872, n° 6.



que des traces d'acide nitreux. La réaction est au moins aussi sensible que celle que produit le sulfate ferreux, et elle est beaucoup plus facile à produire. Elle peut servir à un titrage colorimétrique en mélangeant par exemple 1^{cc} de l'acide à essayer et 1^{cc} d'acide renfermant une quantité connue d'acide azoteux, avec un excès de la solution de diphénylamine (1 gr. de diphénylamine par litre d'acide pur), puis en étendant l'une ou l'autre des solutions bleues avec de l'acide pur jusqu'à égalité de nuance. Ce procédé, s'il n'est pas très-rigoureux, l'est autant que les autres et beaucoup plus expéditif.

Sur un mode de dosage du cuivre par le cyanure de potassium, par M. DE LAFOLLYE (1).

Le principe est le suivant : si l'on verse du cyanure de potassium dans un sel cuivrique dissous dans l'ammoniaque, il se forme une combinaison incolore de cyanure double de cuivre et de potassium.

Pour préparer la liqueur titrée, on dissout dans l'acide azotique 1 gr. de cuivre. On colore la solution par un excès d'ammoniaque, on l'étend d'eau à 1 litre et on conserve la solution dans un flacon bouché. On fait une solution de cyanure de potassium dans un autre flacon. Pour faire l'essai, on verse une quantité quelconque de solution cuivrique dans un tube gradué et l'on y ajoute peu à peu la liqueur de cyanure jusqu'à décoloration complète.

D'après l'auteur, la présence d'*un peu* de fer ou de zinc dans le sel de cuivre ne nuit pas à l'exactitude de l'opération.

M. Yvon, dans une note postérieure (2), conteste cette dernière opinion. Il opère comme il suit pour le *laiton*. On dissout 1 gr. d'alliage dans l'acide azotique, on sursature par l'ammoniaque et on étend à 1 litre. On fait un premier dosage sur 50^{cc}, ce qui donne à la fois le cuivre et le zinc. On prend de nouveau 50^{cc} qu'on acidule d'acide sulfurique et qu'on fait bouillir avec de l'hyposulfite de soude. Le cuivre se précipite à l'état de sulfure qu'on redissout dans l'acide azotique et qu'on dose comme précédemment, après addition d'ammoniaque. Le zinc est donné par la différence.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1104. — 1872.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1252.

Modifications de l'appareil de Marsh, par M. J.C. DRAPER (1).

L'auteur propose de remplacer par le magnésium le zinc généralement employé et qu'il est difficile d'avoir exempt d'arsenic.

Comme l'attaque du magnésium est beaucoup trop rapide, l'auteur adopte une disposition particulière permettant d'introduire peu à peu les bandes de magnésium dans l'appareil, en les faisant passer par un ajutage recourbé, adapté à la partie inférieure du flacon de dégagement, et contenant du mercure.

Dans une note suivante, l'auteur étudie la marche de la décomposition de l'hydrogène arsénié sous l'influence de la chaleur.

Il a disposé un long tube en verre peu fusible de manière à le chauffer de distance en distance par quatre ou cinq lampes à gaz. Ce tube était recourbé à son extrémité et plongeait dans une solution de nitrate d'argent. On commence par chauffer le courant d'hydrogène seul, et quand l'on a constaté qu'après une demi-heure il ne se forme pas d'anneau d'arsenic, on introduit la solution arsenicale. La première portion chauffée du tube fournit un anneau d'arsenic très-chargé; les portions suivantes en ont de moins en moins. Mais si l'on emploie un courant d'hydrogène rapide, une partie de l'hydrogène arsénié échappe toujours à la décomposition, ce qu'accuse le précipité noir produit dans la solution d'argent. Avec un courant lent de gaz, au contraire, et avec peu d'arsenic, tout l'arsenic se dépose dans la première portion du tube.

On arrive plus complétement et plus sûrement à décomposer tout l'hydrogène arsénié par la chaleur en introduisant dans le tube un faisceau serré de fils de platine; le tube lui-même doit être étranglé dans cette partie. En chauffant ce faisceau tout l'arsenic s'y dépose, en le rendant cristallin. Le gaz qui a passé sur ce faisceau ne précipite plus le nitrate d'argent. Si l'on a pesé le faisceau de platine avant l'expérience, l'augmentation de poids qu'il aura éprouvée après que toute la liqueur ammoniacale aura été décomposée dans l'appareil, donne le poids de l'arsenic. Le courant d'hydrogène doit être desséché par un tube renfermant du chlorure de calcium.

On reconnaît que le gaz qui passe ne contient plus d'arsenic en chauffant momentanément le tube en deçà du faisceau de platine.

(1) *Scientific American*, 1872, p. 179, 195 et 211. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 320 et 385.

Ce procédé peut s'appliquer non-seulement aux recherches médico-légales, mais encore, en général, au dosage de l'arsenic.

Pour retirer facilement l'arsenic fixé sur le platine, on chauffe celui-ci dans un courant d'oxygène et l'on recueille l'anhydride arsénieux formé, soit à l'état d'anneau, soit dans l'eau.

Analyse par voie sèche, à l'aide des réactions de l'hydrogène sulfuré, par M. J. LANDAUER (1).

Lorsqu'on mélange une combinaison métallique avec de l'hyposulfite de soude sec et pulvérisé et qu'on chauffe le mélange avec du borax dans la flamme intérieure du chalumeau, on produit d'une manière très-nette les réactions des sulfures. Cependant comme l'essai au chalumeau est difficile pour certaines substances facilement fusibles, il vaut mieux chauffer le mélange dans un petit tube à essai. Le produit prend la couleur caractéristique du sulfure. Voici les caractères que présentent les différents oxydes métalliques avec le borax et l'hyposulfite de soude :

	Réaction avec $Na^2S^2O^3$.	Avec borax (perle froide)	
		dans la flamme oxyd.	dans la flamme réductrice.
Oxyde d'antimoine...	rouge,	incolore,	grise ou incolore.
Acide arsénieux. ...	jaune,	»	»
Oxyde de plomb.....	noire,	incolore,	grise ou incolore.
— de chrome....	verte,	vert-jaunâtre,	vert-émeraude.
— de fer........	noire,	jaune,	vert-bouteille.
— d'or..........	noire,	Réduction	métallique.
— de cadmium ..	jaune,	incolore,	grise ou incolore.
— de cobalt.....	noire,	bleue,	bleue.
— de cuivre.....	noire,	bleue,	rouge-brun.
— de manganèse.	vert pâle,	violette,	incolore.
— de nickel.....	noire,	rouge-brun,	grise ou incolore.
Acide molybdique....	brune,	incolore,	brune.
Oxyde de platine	noire,	Réduction	métallique.
— de mercure...	noire,	»	»
— d'argent......	noire,	incolore,	grise ou incolore.
— d'urane.......	noire,	jaune,	vert-bouteille.
— de bismuth ...	noire,	incolore,	grise ou incolore.
— de zinc.......	blanche,	incolore,	grise ou incolore.
— d'étain	brunè,	incolore,	incolore.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 406. — 1872, n° 9.

Recherches sur la dissolution du tartrate cupropotassique, par M. T. L. PATTERSON (1).

L'auteur tire de ses recherches les conclusions suivantes:

1° Une solution de tartrate cupropotassique ne correspond pas à une quantité de sucre équivalente au cuivre qui y est contenu. Son pouvoir oxydant varie, dans de certaines limites, avec la quantité de soude qu'elle renferme. Même lorsqu'elle renferme un grand excès d'alcali, elle n'est jamais entièrement réduite par le sucre interverti.

2° D'anciennes solutions de tartrate cupropotassique peuvent être révivifiées par l'addition de soude nouvelle, et l'on peut même, en augmentant beaucoup la proportion de soude, la rendre plus active sur une solution de glucose que ne l'était la solution primitive.

3° Dans un espace clos, par exemple dans un flacon à moitié rempli, la solution peut absorber tout l'oxygène en présence.

4° La lumière la décompose presque complétement, et la quantité d'acide carbonique produite est plus grande que celle qui correspond à la quantité d'oxygène absorbée.

5° L'alcalinité de la solution tend toujours à diminuer, même dans l'obscurité.

6° Une solution conservée pendant huit mois, à l'abri de la lumière, peut encore servir pour l'analyse.

7° La solution du tartrate cupropotassique doit, de préférence, être conservée dans des flacons d'un vert foncé.

CHIMIE ANIMALE.

Recherches sur les propriétés des divers principes de l'opium, par M. RABUTEAU (2).

Les diverses substances ont été tantôt ingérées dans le tube digestif, tantôt injectées dans le tissu cellulaire sous-cutané.

Les expériences, au nombre de près de cent cinquante, ont porté sur l'homme sain ou malade, sur les chiens, les lapins et les grenouilles.

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 149.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1110. — 1872.

Thébaïne. — La thébaïne est la plus toxique des bases de l'opium chez les animaux d'après M. Cl. Bernard. D'après M. Rabuteau, qui annonce avoir vérifié ce fait, l'homme présenterait une exception, car il pourrait ingérer sans danger 10 et 15 centigr. de chlorhydrate de thébaïne. Introduite chez des malades atteints de névralgies, elle s'est montrée aussi analgésique que la morphine. Elle n'est pas anexosmotique, c'est-à-dire elle n'arrête pas la diarrhée. Elle n'est pas plus soporifique chez l'homme que chez les animaux.

Papavérine. — Elle est beaucoup moins active que la thébaïne; elle n'est ni soporifique ni anexosmotique. Elle est légèrement analgésique.

Narcotine. — Elle se comporte chez l'homme comme chez les animaux, elle est presque inerte.

Codéine. — Elle serait moins dangereuse que la thébaïne et plus dangereuse que la morphine chez les animaux, et le contraire aurait lieu chez l'homme. Elle n'est pas anexosmotique, très-peu soporifique et peu analgésique chez l'homme.

Narcéine. — Ce serait la plus soporifique des bases de l'opium chez les animaux, et cependant il faudrait encore plus de 5 centigrammes de son chlorhydrate injecté sous la peau d'un chien pour le faire dormir. Elle n'est soporifique pour l'homme qu'à dose de 10 à 20 centigrammes; le sommeil est calme et réparateur, tandis que le sommeil procuré par la morphine est suivi de fatigue. Elle est éminemment analgésique. Elle arrête la diarrhée moins efficacement que la morphine, mais elle n'entrave pas les fonctions digestives.

Morphine. — Cette base qui, d'après M. Bernard, occupe le quatrième rang dans l'ordre toxique chez les animaux, serait la plus active des bases opiacées chez l'homme. Elle est analgésique et anexosmotique; c'est la plus soporifique des bases de l'opium.

Acide méconique et méconine. — Ces deux corps sont inertes, même à de fortes doses.

L'auteur résume ainsi les effets des alcaloïdes de l'opium sur l'homme par ordre d'énergie :

Action soporifique. — Morphine. Narcéine. Codéine. Les autres n'amènent pas le sommeil.

Action toxique. — Morphine. Codéine. Thébaïne. Papavérine. Narcéine. Narcotine.

Action analgésique. — Narcéine. Morphine. Thébaïne. Papavérine. Codéine. La narcotine paraît sans effet.

Action anexosmotique. — Morphine. Narcéine. Les autres n'arrêtent pas la diarrhée.

Expériences sur l'alimentation, par M. VOIT (1).

Les aliments végétaux et animaux contiennent chacun des albuminates, des matières grasses et des hydrates de carbone, de l'eau et des sels. Mais dans les deux règnes les mêmes éléments n'ont pas les mêmes propriétés digestibles.

Ainsi, d'après M. Fréd. Hoffmann, un homme qui prend par jour 14gr,7 d'azote dans 1000 gr. de pommes de terre, 207 de lentilles, 40 de pain, en expulse 7,0 dans l'urine et 6,9 dans 116 gr. d'excréments. Lorsqu'il a reçu avec une nourriture animale autant d'azote et de l'amidon (en son équivalent respiratoire de graisse) (2,4 : 1), c'est-à-dire 390 gr. de viande et 126 de graisse, il expulse par jour 28gr,3 d'excréments solides avec 2gr,6 d'azote, et 14gr,2 d'azote dans l'urine.

L'albumine du régime animal est donc absorbée deux fois autant que celle du régime végétal.

M. Ad. Meyer a démontré que l'amidon est une substance fort peu assimilable.

Un chien rendait 70 gr. d'excréments secs en prenant 1000 gr. de pain par jour, tandis qu'avec une nourriture animale équivalente (377 de viande, 184 de graisse) il ne rendait que 20 gr. d'excréments avec 5 gr. de graisse. Pour montrer que c'est l'amidon qui est la source de ce résidu, il a donné à un chien 377 gr. de viande et 522 d'empois d'amidon, et il a eu 68 gr. d'excréments, comme pour la ration équivalente de pain. M. E. Bischoff a trouvé que sous l'influence d'un pareil régime les matières intestinales ont une très-forte réaction acide, due surtout à la présence de l'acide butyrique.

Ces faits montrent que les équivalences des aliments animaux et végétaux ne sont pas admissibles, et M. Voit en conclut que l'alimentation la plus fortifiante doit emprunter au règne animal les matières grasses et azotées.

M. J. Förster a étudié l'action des sels sur la nutrition. Il a donné à des animaux des résidus qui avaient servi à la préparation de l'extrait de viande, soumis en outre trois fois à l'action de l'eau

(1) *Ueber die Unterschiede der animalischen und vegetabilischen Nahrung, die Bedeutung der Nährsalze und Genussmittel.* (*Sitzungsberichte der Königl. baier. Academie der Wissenschaften zu München*, 1869, II, n° IV, p. 483.)

bouillante. Les souris ont vécu de 21 à 30 jours, les pigeons de 13 à 29 jours, et les chiens de 26 à 36 jours. Avant la mort, la sécrétion des acides de l'estomac n'avait été en aucune façon entravée.

L'urine contenait seulement des traces de chlorure de sodium et d'acide phosphorique, ce qui prouve que l'organisme soumis à l'abstinence des sels retient ceux qu'il possédait antérieurement.

Ainsi, bien que jusqu'à présent on ait exagéré l'étendue du rôle de ces sels, on ne peut nier leur influence sur la nutrition.

De ces expériences ressort, d'après M. Voit, la loi suivante :

Aucun des éléments organiques ou minéraux n'a une valeur nutritive absolue, mais ils se prêtent tous dans la nutrition un mutuel concours.

Des altérations du sang dans le scorbut, par M. P. CHALVET (1).

L'auteur a entrepris ces recherches sur les malades inanitiés et scorbutiques du siége de Paris ; il a confirmé les analyses faites en Angleterre par Day et Reynolds. La fibrine, l'albumine et l'eau du sang augmentent ; les globules et par conséquent le fer et les sels de potasse diminuent.

Voici les analyses de 1000 gr. de sang d'un scorbutique et d'un homme bien portant, faites à la même époque :

	Sang normal.	Sang scorbutique.
Eau	779gr,525	853gr,526
Albumine	68 ,717	72 ,304
Fibrine	2 ,600	4 ,500
Globules	138 ,031	63 ,558

L'auteur se demande si cette hypoglobulie ne serait pas causée par l'insuffisance, dans l'alimentation, des sels de potasse unis à des acides organiques et renfermés dans les légumes ou les fruits ; les sels instables ne peuvent être remplacés par des sels de potasse à acides minéraux contenus dans la viande, parce que ces derniers traversent l'économie sans subir de décomposition. Il fait en outre observer que les ivrognes n'ont pas été atteints par le scorbut, parce qu'ils ingéraient du tartrate de potasse contenu dans le vin.

Modifications des sécrétions sous l'influence de quelques agents qui modifient le globule sanguin, par M. RITTER (2).

Sous l'influence des *inhalations d'oxygène*, il se fait dans l'orga-

(1) *Union médicale*, 1871, nos 81 et 84.
(2) *Thèse pour le doctorat ès sciences physiques*. Paris, 1872.

nisme des oxydations très-profondes. On trouve dans les gaz de la respiration un excès d'azote. Dans les urines l'azote total, l'urée, l'acide urique diminuent; l'ammoniaque augmente très-notablement; elle proviendrait de l'oxydation des produits de combustion incomplète, et en particulier de la leucine, d'après la réaction suivante :

$$C^6H^{13}AzO^2 + O^2 = AzH^3 + C^5H^{10}O^2 + CO^2.$$

L'acidité due à des acides organiques, lactique, valérique, etc., augmente. L'eau et les sels diminuent. Le pouls devient moins fréquent et plus plein, la température reste invariable.

La *marche* succédant à un repos absolu cause l'augmentation de l'azote total et de l'urée; l'acide urique diminue. Lorsque la marche est rapide, on voit au contraire l'acide urique augmenter considérablement, tandis que l'azote total et l'urée diminuent.

Les *inhalations de protoxyde d'azote* déterminent une augmentation de l'urée et de l'azote total, et une diminution de l'acide urique; chez un goutteux elles ont rétabli le rapport normal entre l'azote de l'urée et l'azote total $=0,90$.

L'*oxyde de carbone*, inhalé sans produire d'intoxication, laisse intact le globule sanguin, mais diminue les oxydations; la graisse et la glycose du sang augmentent.

L'*émétique*, à la dose de 5 milligr. par jour sur l'homme, diminue, mais faiblement, les principes d'oxydation. Le sang analysé chez un chien et des oies ne contenait pas de cristaux d'hémoglobine; il renfermait moins d'acide carbonique et d'oxygène, plus de graisse et de cholestérine.

L'*acide arsénieux* à dose un peu forte diminue les oxydations et l'acidité de l'urine; le sang contient des cristaux d'hémoglobine; la graisse, la cholestérine et la glycose augmentent. Avec des doses faibles, la graisse totale du corps est fortement accrue.

Le *phosphore* provoque les mêmes phénomènes, mais à un degré beaucoup plus marqué. Les *acides biliaires* ont des effets encore plus énergiques que le précédent.

Avec ces quatre derniers agents, les urines peuvent devenir ictériques et albumineuses. L'acide carbonique a causé une fois de la glycosurie due à l'asphyxie. Après l'ingestion d'arsenic et de taurocholate de soude, on a vu apparaître dans l'urine une matière bleue, semblable à une matière colorante bleue de la bile encore mal définie.

Recherches sur le pus, par M. Ed. MATHIEU (1).

L'analyse des gaz du pus avec la machine pneumatique à mercure, a montré à l'auteur que toutes les fois que la septicémie règne dans une salle de blessés, le liquide contient de l'hydrogène, de l'azote et de l'acide carbonique; il ne renferme pas trace d'oxygène; privé de ses gaz par le vide et la chaleur, il exhale encore de l'hydrogène après un jour ou deux de conservation dans le vide. Ce pus donne à la distillation un liquide fétide alcalin contenant du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque; on sépare par l'éther une huile volatile infecte, mais qui, injectée, n'a pas de propriétés délétères.

Chez les blessés qui ne sont pas en proie à la fièvre septicémique et qui n'habitent pas une salle où règne cette maladie, le pus contient de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, tandis que l'hydrogène manque complétement; il est généralement neutre ou acide.

Voici l'analyse des gaz contenus dans 100 centim. cubes de pus d'un blessé avant et après l'apparition de l'infection purulente.

	Avant les accès de fièvre.	Après les accès de fièvre.
O	1,79	9,28
Az	2,20	1,86
CO^2	39,41	89,28

Sur une nouvelle substance contenue dans l'urine diabétique, par M. BURRESI.

L'auteur a trouvé dans une urine une matière précipitant par l'acétate basique de plomb, ayant quatre fois plus que la glucose le pouvoir de réduire la liqueur de Fehling, mais privée du pouvoir rotatoire.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur la solubilité à diverses températures du sucre dans des mélanges d'alcool et d'eau, de concentration variable, par M. SCHEIBLER (2).

L'auteur publie trois tableaux indiquant la solubilité du sucre

(1) *Gazette hebdomadaire de médecine*, 1871, n° 24, et 1872, n° 21.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 343. — 1872, n° 8.

dans des mélanges d'eau et d'alcool; nous les résumons en un seul, en laissant de côté certains éléments accessoires. On n'a pas pu comparer la densité à 17°,5 des solutions faites à 40° avec la densité des solutions faites à 0° et à 14°.

	A 0°.		A 14°.		A 40°.
Richesse du dissolvant en alcool.	Densité à 17°,5.	Sucre dans 100cc.	Densité à 17°.	Sucre dans 100cc.	Sucre dans 100cc.
0	1,3248	85gr,8	1,3258	87,5	105,2
10	1,2991	80 ,7	1,3000	81,5	95,4
20	1,2360	74 ,2	1,2662	74,5	90,0
30	1,2293	65 ,5	1,2327	67,9	82,2
40	1,1823	56 ,7	1,1848	58,0	74,9
50	1,1294	45 ,9	1,1305	47,1	63,4
60	1,0500	32 ,9	1,0582	33,9	49,9
70	0,9721	18 ,2	0,9746	18,8	31,4
80	0,8931	6 ,4	0,8953	6,6	13,3
90	0,8369	0 ,7	0,8376	0,9	2,3
97,4	0,8062	0 ,08	0,8082	0,36	0,5

L'auteur représente en outre ses tableaux par des courbes qu'il compare à celles de la solubilité dans l'eau pure à 14° et à 40°. Ces dernières sont des courbes peu prononcées, tandis que celles qui représentent la solubilité du sucre dans l'eau alcoolisée s'infléchissent d'abord au-dessous de celles-ci, puis au-dessus en les croisant en un certain point. Cela montre que les mélanges pauvres en alcool dissolvent plus de sucre que n'en dissoudrait l'eau seule contenue dans le mélange, et que pour les mélanges fortement alcooliques, c'est l'inverse qui se produit. Dans le premier cas l'alcool contribue à la dissolution; dans le second, son affinité pour l'eau enlève à une partie de celle-ci sa faculté dissolvante.

Le point de croisement pour les courbes de solubilité à 14° pour l'eau et pour les mélanges d'alcool a lieu pour l'alcool à 50° centésimaux. Si l'on ajoute à une solution aqueuse concentrée de sucre à 14° son volume d'alcool absolu, elle reste saturée; mais si l'on en ajoute davantage, une partie du sucre se séparera. Le point de croisement, pour la température de 40°, a lieu avec l'alcool à 66 centièmes.

L'alcool absolu ne dissout pas le sucre, ou presque pas, ce qui était connu.

L'auteur termine par un tableau indiquant la solubilité du sucre dans l'eau pure, de 0 à 50°.

Température.	Sucre dissous.	Température.	Sucre dissous.
0°	65,0 %	30°	69,8 %
5	65,2	35	72,4
10	65,6	40	75,8
15	66,1	45	79,2
20	67,0	50	82,7
25	68,2	»	»

Cire végétale de Chine et du Japon (1).

Cette variété de cire est engendrée par de petits insectes nommés lah-tchong (*Cicada limbata*, de Fabr.; *Coccus peh-la*, de Westwood). Cet insecte vit sur les branches de plusieurs espèces d'arbres, entre autres sur le Rhus succedaneum, les Ligustrum japonicum lucidum et glabrum et l'Hibiscus syriacus, etc.; ils sont gros comme des grains de riz et blancs quand ils viennent de naître, ils deviennent rouges quand la cire est produite, ils se rapprochent alors entre eux et s'attachent aux branches des arbres. La cire s'agglutine, s'agglomère autour de l'insecte, et la boule devient grosse comme un œuf de poule. Au printemps la sécrétion de la cire commence, elle se présente sous l'aspect d'un duvet soyeux, puis elle s'épaissit et durcit vers les mois d'août et de septembre, ces boules se colorent en violet et se tiennent en grappe; c'est alors que l'on récolte la cire, on la fait sécher au soleil et on la purifie.

Il existe plusieurs méthodes de purification : une des plus simples consiste à placer la cire brute sur des toiles tendues au-dessus d'une terrine que l'on maintient au bain-marie. La cire fond et passe à travers la toile dans la terrine, on répète cette opération plusieurs fois. Après quoi on la coule dans l'eau froide.

Elle devient dure, blanche et brillante.

On trouve dans le commerce la cire peh-la en pains de différentes grandeurs. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'huile de naphte la dissout facilement. Elle fond à 80°. Par l'analyse on a trouvé qu'elle contenait 82 % de carbone, 14 % d'hydrogène et 4 % d'oxygène. Son point de fusion la fait rechercher pour des usages auxquels la cire d'abeilles n'est pas propre.

Il a été exporté pour les pays étrangers de Chine, en 1870, 1 134 390 kilogr. évalués à 2 732 763 fr.

(1) Musée de l'industrie de Belgique.

Revue des brevets français.

92544. — *Composition de produits céramiques réfractaires.* Serve fils, Lyon, 2 septembre 1871.

Pour agglomérer les matériaux réfractaires, on y ajoute une certaine proportion de brai sec provenant de la distillation à haute température du goudron de houille, et une petite quantité de substance fusible (généralement une argile). Cette dernière a pour but d'envelopper plus ou moins le produit charbonneux qui sert à agglomérer les matériaux réfractaires.

92550. — *Enduit destiné à conserver la surface du bois, des murs, des pierres et des métaux sur terre et sur mer.* Bock, de Copenhague, 28 août 1871.

L'inventeur emploie pour conserver les surfaces du bois, etc., une dissolution de paraffine dans les huiles volatiles de goudron. La concentration de cette solution varie avec la nature des corps sur lesquels elle doit être appliquée; l'inventeur lui donne le nom d'*isoline.* Ce procédé a l'avantage de boucher même les trous microscopiques et d'empêcher ainsi toute l'action de l'eau. On l'applique sur la surface bien sèche, comme pour la peinture, au moyen d'une, de deux, de trois couches ou de toute autre façon.

92552. — *Savon phénique.* Claisse et Delmotte, Paris, 26 août 1871.

On mélange aux savons en général (Marseille, glycérine de toilette, etc.) une plus ou moins grande dose de phénol pur ou liquide.

92564. — *Procédé de décoloration de l'albumine du sang pour remplacer l'œuf dans l'impression des étoffes et la fabrication des papiers photographiques.* Jacques, Paris, 26 août 1871.

Le brevet décrit d'abord une modification de l'appareil employé généralement pour décanter le sérum du sang caillé; grâce au nouveau dispositif, on augmente la quantité de sérum, qu'on peut faire écouler, et on obtient un produit plus pur. Pour purifier et décolorer le sérum, on y ajoute une certaine quantité d'eau et 2 0/0 d'une essence quelconque (pour empêcher une putréfaction trop rapide), et on le place dans des réservoirs en verre. Au bout de vingt-quatre heures en été, quarante-huit heures en hiver, il a déposé les matières étrangères, entre autres une substance très-putrescible; on le décante alors, et s'il est nécessaire on répète

cette opération une seconde fois. Le sérum ainsi clarifié est réduit au moyen d'une pompe et d'un pulvérisateur en pluie très-fine, qui va retomber en liquide contre les parois d'une cloche de verre exposée à la lumière. Sous l'influence des radiations lumineuses et de l'oxygène, le sérum se décolore complétement et on n'a plus qu'à le sécher pour obtenir de l'albumine blanche.

92599. — *Composition remplaçant la cire à cacheter.* HAUNET, Mée, près Melun, 1er septembre 1871.

Pour cacheter les bouteilles, vases et récipients, on fait un mélange de :

Plâtre fin........................	400 gr.
Ciment blanc anglais..............	600 —
Craie.............................	300 —
Dextrine..........................	200 —

Ocre ou couleur en quantité suffisante pour donner la coloration désirée.

Vernis à l'alcool..................	5 litres.

On n'a qu'à plonger les cols des bouteilles, etc., dans ce mélange et de les faire sécher.

Cette composition présente différents avantages ; la cire ordinaire ne peut être employée qu'à chaud; elle colle aux doigts lors du décachetage ; elle possède une mauvaise odeur et elle se liquéfie à une température plus ou moins élevée.

92631. — *Procédé économique de désargentation du plomb d'œuvre par le zinguage.* DE JAUNEL DE VAURÉAL, 5 septembre 1871.

Ce procédé repose, quant à l'amélioration et quant au dézinguage, sur ce principe : les actions chimiques sont en raison des surfaces.

La séparation de l'alliage ternaire, plomb, zinc et argent, résulte constamment de deux propriétés de cet alliage, et ces deux propriétés concourent également au résultat :

1° Sa densité est moindre que celle du plomb;

2° Sa séparation par cristallisation s'effectue à une température qui est au-dessus du point de fusion du plomb. En effet, c'est par une série de trois cristallisations de l'alliage ternaire que, sa densité moins grande aidant, on arrive à une séparation rapide et complète de l'argent.

L'inventeur a disposé des appareils permettant de réaliser facilement et économiquement cette séparation ; il a cherché en outre à remédier à l'inexpérience des ouvriers et à obtenir un résultat in-

dustriel constant, malgré les difficultés des méthodes de chauffage employées actuellement.

Chaque temps de l'opération et de la désargentation sont indiqués par une sonnerie électrique; il a établi un appareil automatique en disposant dans chaque chaudière un canon de fusil fermé, plein d'air, communiquant avec un manomètre Bourdon; la dilatation de l'air indique la température, et au moment où la température est atteinte, l'aiguille touche un bouton, le contact s'établit, l'ouvrier est prévenu par la sonnerie.

Après avoir fait subir le nombre d'opérations nécessaires pour séparer le zinc du plomb et enrichi les croûtes zincifères, il fond ces derniers avec du chlorure de plomb, puis produit une agitation dans toute la masse, en y plongeant des perches de bois vert.

92685. — *Procédé d'agglomération des combustibles minéraux en général, et en particulier des lignites purs.* Daurces, 23 septembre 1871.

Les menus de lignites sont mélangés avec du brai ou des résidus provenant de la distillation des résines végétales et additionnés d'une certaine quantité de pommes de pins résineux réduits en poudre. Pour agglomérer, on soumet le mélange à une pression de 125 à 150 kilog. par centim. carré. On peut également employer un mélange de coaltar, brai sec ou résidus de la distillation des pétroles, avec une très-petite quantité de soufre. Si les lignites sont très-maigres et se désagrégent facilement, on devra ajouter 10 0/0 de ciment.

92709. — *Procédé d'insufflation sans machine, d'air chaud au-dessus des liquides soumis à l'évaporation.* Stéculorum, 28 septembre 1871.

L'insufflation est obtenue sans employer d'appareil mécanique de la façon suivante : l'air chaud destiné à l'évaporation des liquides est fourni à la température voulue au bas d'une cheminée qui vient déboucher par un carneau au-dessus du liquide à évaporer ; cet air chaud, en arrivant au-dessus du liquide, rencontre les vapeurs émises par celui-ci, s'en sature et le mélange d'air et de vapeur tenu en mouvement par l'insufflation, par l'arrivée constante d'air chaud au-dessus du liquide, est chassé et remplacé par de l'air non saturé de vapeur. Les chaudières doivent être à une certaine hauteur au-dessus du sol, ou en cas contraire la cheminée

doit descendre dans un puits. Le chauffage de l'air destiné à l'évaporation peut s'effectuer par une méthode quelconque.

92723. — *Allumettes en bois sans soufre, inexplosibles et pouvant être allumées sur une surface quelconque.* ESCACH, 28 septembre 1871.

Les bois sont injectés avec un corps gras quelconque en solution et à chaud; l'amorce ou la capsule est composée de 7 part. phosphore; 7 part. gomme Sénégal; 40 part. nitrate de plomb; 5 part. verre en poudre; et 10 part. eau ordinaire.

Les sels solubles dans l'eau sont presque entièrement supprimés, et par le fait ces allumettes n'attirent pas l'humidité.

92731. — *Produit chimique dit* acajou en pâte, *destiné à la fabrication des papiers de couleur et à la teinture sur tissus.* LEGRIX, 27 septembre 1871.

Dans une solution de sulfate de cuivre, on ajoute une solution de cyanoferrure de potassium; il se forme un précipité brun-marron, insoluble dans l'eau, les alcalis et les acides; ce précipité humide, mélangé avec de la pâte à papier, lui communique une coloration acajou très-solide.

Pour teindre les fils ou tissus, on plonge ces derniers dans la solution de sulfate de cuivre, on les tord et les sèche à l'air. On les plonge ensuite dans une solution de cyanoferrure de potassium, on lisse, on tord et sèche de nouveau à l'air. Enfin, après cette opération, les fils et les tissus sont plongés dans un bain d'huile tournante; on les laisse égoutter, on les fait sécher et on les lave à grande eau.

92740. — *Genre de cartouche étanche et amorce pour dynamite, à l'usage des mines.* RUGGIERI, 11 septembre 1871.

La cartouche est faite en papier goudron roulé sur un mandrin et collé à la gélatine ou à la colle-forte (ces deux matières sont insolubles dans la nitroglycérine). L'imperméabilité de cette enveloppe est assurée par l'addition à l'intérieur, entre les deux couches de papier goudron, d'une feuille d'étain ou d'un fourreau fait en toute substance complétement imperméable par elle-même et insoluble dans la nitroglycérine, telle que gutta-percha, caoutchouc, etc., etc., et on recouvre l'enveloppe de colle forte ou vernis à la gomme laque, ou vernis au goudron; la dynamite ne peut s'exsuder.

Le brevet contient aussi la description de la charge de la cartouche, ainsi que celle de l'amorce fulminante.

92744. — *Procédé et appareil pour le tannage.* WILSON et dame CASPER, 11 septembre 1871.

Ce brevet contient la description d'un appareil permettant d'abréger la durée du tannage.

92752. — *Mode de traitement des cuivres bruts tels qu'ils arrivent des pays de production.* BULOT, 15 septembre 1871.

Ce procédé consiste dans l'insufflation sous une pression convenable de l'air nécessaire à l'oxydation des métaux étrangers; cette introduction de l'air dans le bain de métal fondu s'effectuant au moyen de rables creux dont l'action concourt également à produire un brassage très-énergique de la matière, ce qui assure l'homogénéité du métal obtenu.

92825. — *Méthode pour déposer les alliages de nickel et fer par l'électricité.* FEARN, 28 septembre 1871.

Le bain servant à obtenir les dépôts de nickel, ou de nickel et de fer, se prépare de la manière suivante:

On dissout 24 p. (en poids) de chlorhydrate d'ammoniaque dans 160 p. d'eau; puis on sature la solution avec du protoxyde de nickel, on facilite la saturation en chauffant la dissolution à 49°. On prépare en outre une solution analogue de protoxyde de fer dans le chlorhydrate d'ammoniaque et on les mélange, puis on ajoute au bain une anode de fer ou de nickel, d'après le dépôt que l'on désire obtenir. Si l'on veut avoir un alliage de nickel et de fer, il suffira d'ajouter dans le bain une anode de chaque métal et, suivant la richesse de l'alliage de fer et de nickel à préparer, on devra maintenir plus ou moins longtemps une des deux anodes dans le bain.

92847. — *Procédé de teinture pour les noirs dits* noirs Barbé. BARBÉ, 9 octobre 1871.

Pour préparer des noirs bleus, le bain de teinture est composé de bois de cachou, bois de campêche ou extraits de campêche. Pour les noirs noirs, on ajoute du bois jaune et du sumac. Les pièces de drap sont promenées dans le bain, qui est chauffé à 60°, pendant une demi-heure. On lève les pièces et on ajoute au bain une certaine quantité de bichromate de potasse; on passe alors de nouveau pendant vingt minutes, puis on porte le bain à l'ébullition et on y laisse les pièces pendant trente minutes environ. Après ce temps les pièces sont relevées et on ajoute au bain la bruniture: cette dernière se compose d'un mélange de sulfate de fer et de sulfate de cuivre; on rabat les pièces et on les manœuvre pendant

quelques minutes; enfin on les promène dans le bain porté à l'ébullition jusqu'à ce que l'on obtienne la nuance désirée.

92868. — *Procédé de fabrication de l'iode.* PELLIEUX et MAZÉ-LAUNAY, 14 octobre 1871.

Une des principales applications de ce procédé consiste à utiliser l'oxygène de l'air pour la fabrication de l'iode.

Les inventeurs disposent leurs appareils de manière à pouvoir obtenir une réaction constante et continue. Dans les vases qu'ils nomment générateurs et renfermant un mélange d'acide nitrique et sulfurique, ils font arriver un filet mince des eaux non saturées provenant de la fabrication et contenant chlorures, sulfures, sulfites. Il se produit du bioxyde d'azote que l'on transforme au moyen d'un courant d'air en acide hypoazotique; c'est ce mélange d'acide hypoazotique et d'air qui est dirigé dans les touries contenant les eaux mères chargées d'iodure de potassium, de chlorures, etc. L'iode se dépose sous la forme d'un précipité cristallin lourd et grenu; le bioxyde d'azote qui s'est reformé par suite de la réaction est forcé à passer à travers une autre série de touries, où il est mélangé à la quantité d'air nécessaire pour être transformé de nouveau en acide hypoazotique; ce dernier est employé à précipiter une autre quantité d'eaux saturées d'iodure de potassium, etc., etc. Le courant d'air est produit soit par refoulement, soit par aspiration au moyen de pompes ou d'aspirateurs.

92869. — *Procédé de fabrication de soude brute de varech.* PELLIEUX et MAZÉ-LAUNAY, 14 octobre 1871.

Ce brevet contient la description d'un four à calcination continue pour la fabrication de la soude brute de varech.

Ce four permet de faire arriver les goëmons verts sur des grilles superposées et de profiter des gaz provenant de la combustion des goëmons que l'on calcine, afin de sécher les premiers.

Des hangars attenant au four permettent d'emmagasiner, soit les goëmons verts, soit les goëmons secs. Ces derniers sont déjà grillés en partie sur les grilles avant d'arriver sur la sole même du four, où ils sont convertis en soude; lorsqu'il y a sur cette dernière une certaine quantité de soude brute d'accumulée, on fait tomber la masse semi-fluide, à l'aide de râteaux, dans des formes. On peut arriver à l'aide de ce four à brûler en vingt-quatre heures 60000 kilogrammes de goëmon vert donnant 3000 kilogrammes de soude brute, avec une dépense en houille de 4 à 500 kilogrammes environ.

Revue des brevets anglais.

2659. — *Traitement des eaux d'égout.* J. Burrows, 7 oct. 1871.

Cette patente relate l'emploi d'un mélange de sulfate de fer et de chaux dans les bassins ou réservoirs contenant les eaux à purifier.

2660. — *Traitement des rebuts de chaux provenant de la purification des gaz de houille.* H. Y. G. Scott, 7 octobre 1871.

L'inventeur prend les résidus de chaux de la purification des gaz et les calcine en présence d'un courant d'air, afin d'entraîner l'acide carbonique et d'oxyder les composés sulfurés. Les produits résultant consistent en chaux vive et sulfate de chaux, qu'on peut facilement séparer, en mettant à profit leurs différentes densités.

2667. — *Production de sulfate de soude, de sulfate de potasse et de chlore.* H. Deacon, 9 octobre 1871.

Cette invention a rapport à la fabrication du sulfate de soude, du sulfate de potasse et du chlore, et consiste à soumettre le chlorure de sodium ou de potassium, à une température élevée, à l'action d'un mélange d'air ou d'oxygène et d'acide sulfureux en présence de la vapeur d'eau. Les produits gazeux qui résultent de cette réaction sont formés presque exclusivement d'acide chlorhydrique et sont décomposés directement et d'une façon continue au moyen de corps poreux (tels que briques ou argiles) imbibés de sulfate de cuivre ou autres corps possédant les mêmes propriétés, à une haute température, de manière à produire continuellement et régulièrement du chlore. On arrive à avoir de très-bons résultats en employant pour effectuer cette décomposition les appareils décrits par l'inventeur dans sa patente du 25 mars 1871 (nº 753).

Avec des dispositions analogues à celles décrites, il n'est pas nécessaire, suivant l'inventeur, d'employer pour 1 équivalent d'acide sulfureux, 1 équivalent de vapeur d'eau, on arrive au résultat désiré en employant moins de 1 équivalent de vapeur d'eau.

2698. — *Procédé pour la conservation des substances animales et végétales.* W. E. Gedge, 11 octobre 1871.

Le procédé consiste à plonger la viande ou toutes les substances animales ou végétales que l'on veut conserver dans une solution étendue d'acide chlorhydrique, dont la concentration dépendra de la nature des substances et de la durée pendant laquelle on devra les préserver. Après cette immersion, on sèche les substances et on

les maintient dans un endroit sec, jusqu'au moment de les employer. Il suffit de les laver à l'eau pure, pour les débarrasser de toute saveur acide, avant de leur faire subir les préparations culinaires.

2700. — *Manufacture et traitement du fer et de l'acier, ainsi que de leurs alliages.* A. M. Clark, 11 octobre 1871.

Pour obtenir du fer ou de l'acier, on devra ajouter par tonne de métal en gueuse et fondu : 20 livres d'un mélange composé de :

38	parties	d'acide silicique;
40	»	de fer magnétique;
10	»	de peroxyde de fer.

Cette proportion devra nécessairement varier suivant la qualité du métal que l'on se propose de fabriquer. Pour la fonte, on devra ajouter, par exemple, 160 livres par tonne du mélange précédent par tonne de métal.

2715. — *Composés explosifs.* E. Watteen, 13 octobre 1871.

Cette patente relate la description de composés explosifs appelés *pyrolithes* et qui sont constitués avec les matières suivantes : sciure de bois, charbon de terre en poudre, lignite pulvérisée, nitrate de potasse ou de soude, et soufre sublimé ou pulvérisé.

Les proportions employées pour faire sauter les corps durs, tels que granits, marbres, etc., sont en poids :

12,5	parties	de sciure de bois,
67,5	—	de nitrate de potasse,
20	—	de soufre pulvérisé.

Pour les corps tendres, tels que pierre à chaux, houille, craie, etc., on modifie ainsi les proportions précédentes :

11	parties	de sciure de bois,
50,5	—	de nitrate de potasse,
16	—	de nitrate de soude,
1,5	—	de houille ou lignite pulvérisé,
20	—	de soufre sublimé.

2717. — *Combustible artificiel.* J. Lodge, 13 octobre 1871.

L'inventeur ajoute au mélange ordinairement employé pour agglomérer la houille, le coke ou la tourbe (goudrons de houille, de gaz ou de bois), un mélange de farine de riz ou de substances semblables additionnées d'une petite quantité de soude, de potasse ou d'ammoniaque.

2755. — *Teinture en garance.* A. C. DUNCAN et A. DUNCAN, 14 octobre 1871.

Les fils et, mieux, les étoffes sont plongés directement dans le bain de teinture porté à l'ébullition et y sont maintenues pendant quinze minutes environ.

2740. — *Fer et acier.* C. D. ABEL, 16 octobre 1871.

L'invention consiste dans la disposition d'un appareil dans lequel on fait arriver mécaniquement le minerai pulvérisé en contact avec du fer fondu, de manière que le minerai tombe toujours au centre de l'appareil et soit constamment en contact avec les courants convergents de fer fondu.

2745. — *Production de couleurs provenant de l'aniline pour teinture et impression.* R. PINKNEY, 16 octobre 1871.

L'inventeur substitue dans la production du noir d'aniline, aux sels de fer, d'antimoine et de cuivre, etc., les sels de vanadium, d'uranium ou de nickel, soit seuls, soit mélangés ensemble.

Les sels de vanadium ou d'uranium qu'il préfère employer sont les nitrates ou les chlorures.

2746. — *Teinture des laines.* C. D. ABEL, 17 octobre 1871.

Il est décrit dans cette patente une disposition spéciale de machine permettant de comprimer entre des châssis en bois les tissus ou fils sur lesquels on veut établir des réserves. Le tout est plongé dans le bain de teinture; seules les parties textiles situées entre les châssis en bois se teignent.

2747. — *Fabrication du sel.* W. BULL, 17 octobre 1871.

L'inventeur décrit une série de perfectionnements et de dispositions d'appareils permettant d'obtenir le sel à des prix très-bas.

2752. — *Décoloration et extraction des matières colorantes des laines, chiffons de laine et substances animales.* G. RYDILL, 17 octobre 1871.

Cette invention consiste à faire réagir sur les tissus que l'on désire décolorer les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique ou les alcalis caustiques, suivant la nature de la matière colorante, sous pression dans des autoclaves en fer, fonte garnie de plomb ou en cuivre, ou bien pouvant résister à l'attaque des réactifs employés; puis à laver ensuite les matières textiles à grande eau; enfin à les sécher dans un hydroextracteur.

Ce procédé permet en outre de séparer la laine du coton.

2770. — *Extraction du sulfate d'ammoniaque des urines.* H. H. STEPHENS, 18 octobre 1871.

On obtient des sels ammoniacaux bruts en évaporant les urines; le sulfate d'ammoniaque est purifié par précipitation par des acides.

2784. — *Engrais artificiels.* R. SMITH, 19 octobre 1871.

Cet engrais se compose d'un mélange intime d'os, de cuir, de laine et de poils finement pulvérisés.

2786. — *Séparation de l'huile du bisulfite employé à son extraction.* C. O. HEYL, 19 octobre 1871.

Cette patente contient la description de procédés qui sont des perfectionnements aux patentes prises sous les nos 3000 et 3010 (1862), pour enlever au moyen de courants d'air, aux huiles qui doivent présenter constamment de nouvelles surfaces, le bisulfite qu'elles peuvent encore retenir.

2790. — *Fabrication de métal.* F. A. MARSHALL, 19 octobre 1871.

On obtient, suivant l'inventeur, un métal dur, dense et présentant une grande pureté, en fondant un mélange de fer-blanc et de fonte grise en présence de certains agents chimiques (ces agents ne sont pas mentionnés). Cet alliage convient surtout pour les parties des machines devant subir des frottements constants.

2823. — *Conservation du bois.* G. A. VIVIEN et P. C. VIVIEN, 23 octobre 1871.

Les bois ou métaux à préserver sont enduits avec un mélange de 40 parties de colophane et de 60 p. de sulfure de carbone.

2832. — *Traitement de l'oxyde de fer ayant servi à la purification du gaz.* P. SPENCE, 23 octobre 1871.

L'oxyde de fer est calciné avec de la sciure de bois en vase clos.

2834. — *Fabrication d'alun.* P. SPENCE, 23 octobre 1871.

Le procédé consiste à appliquer le froid produit par une machine réfrigérante aux eaux mères ayant déjà fourni de l'alun.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 5 JUILLET 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

A l'occasion du procès-verbal de la dernière séance, M. SILVA fait remarquer que, lors de la présentation de sa note *Sur les isomères de la trichlorhydrine*, M. Berthelot a omis de citer son nom à l'occasion d'un travail publié par M. Friedel et par lui sur le même sujet et sur la synthèse de la glycérine. Il regrette que M. Berthelot n'ait pas développé sa note en séance, car il aurait pu lui répondre immédiatement.

Il entre dans des détails tendant à démontrer que les expériences de M. Berthelot n'infirment nullement celles qu'il a faites en collaboration avec M. Friedel.

M. ROMMIER présente des observations sur les huiles de houille. Celles bouillant de 40 à 50° se composent presque exclusivement de sulfure de carbone mélangé d'une petite quantité d'hydrocarbures de la série de la benzine. Les huiles bouillant de 58 à 62° ont donné un dérivé binitré ressemblant à la binitrobenzine, et l'analyse a montré qu'on avait affaire à de la benzine et non à du pentène.

M. ROMMIER communique ensuite une note sur le mésitylène des huiles de houille.

M. LE BEL présente une note de M. MUSCULUS sur la transformation du glucose en une matière analogue à la dextrine.

M. MAUMENÉ annonce avoir obtenu, conformément à sa théorie, par l'oxydation du sucre, au moyen du permanganate de potasse, deux acides nouveaux, l'*acide hexépique* et l'*acide triéjique*. Il revient à cette occasion sur le système de nomenclature qu'il a déjà développé antérieurement.

M. Silva fait connaître au nom de M. Friedel et au sien la production d'un nouveau propylène bichloré par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la dichlorhydrine, action entreprise dans le but de transformer cette dernière en trichlorhydrine.

Après un grand nombre de distillations fractionnées du produit de la réaction, il s'est scindé en un liquide passant de 105-107°, et en trichlorhydrine passant vers 155°.

L'analyse du liquide passant de 105-107° donne des nombres répondant à la formule $C^3H^4Cl^2$. Il absorbe 2 atomes de brome et fournit un bromure qui distille de 220-225°. De plus, il se combine au chlorure d'iode, donnant un produit décomposable à la distillation.

Convenablement traité par la potasse alcoolique, ce propylène bichloré fournit un éther passant à 120-125° et dont l'analyse conduit à la formule $C^3H^4Cl.O.C^2H^5$.

Cet éther, à son tour, absorbe 2 atomes de brome et donne un liquide décomposable à la distillation, sous la pression ordinaire, et fournissant un produit qui semble hétérogène et se prend en une masse semi-fluide contenant des cristaux.

Interprétant la réaction qui a lieu entre les deux composés $\left[POCl^3 + C^3H^5 \left\{ \begin{matrix} Cl^2 \\ OH \end{matrix} \right. \right]$, MM. Friedel et Silva ont supposé que tout d'abord il se forme l'anhydride P^2O^5, lequel enlève à la dichlorhydrine les éléments d'une molécule d'eau; ils ont vérifié cette prévision théorique en faisant agir P^2O^5 sur la dichlorhydrine provenant de l'épichlorhydrine.

Ils ont constaté en même temps que, dans les mêmes conditions, la dichlorhydrine provenant de l'alcool allylique ne fournit point de propylène bichloré.

MM. Friedel et Silva pensent que ce propylène bichloré est celui mentionné par M. Reboul et qui cependant n'a pas pu être obtenu à l'état de pureté en traitant la trichlorhydrine par la potasse caustique, comme l'a fait ce savant chimiste.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Observations sur les critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet, par M. P. A. FAVRE.

Depuis quelques années, M. Thomsen a fait usage d'un calorimètre à eau, à l'aide duquel il a exécuté un grand nombre d'expé-

riences. Plusieurs savants, notamment M. Berthelot et M. Marignac, ont employé la méthode de M. Thomsen ou des méthodes analogues. Quelques discordances ayant été remarquées entre les résultats du savant de Copenhague et les miens, il importe, ce me semble, de faire apprécier par les physiciens les causes de ces divergences et de restituer au calorimètre à mercure la valeur qui lui a été contestée.

Je me hâte de déclarer que je n'ai pas l'intention d'attaquer la valeur des appareils et des méthodes fondées sur l'emploi du calorimètre à eau. C'est un calorimètre à eau qui nous a servi d'ailleurs, à J. T. Silbermann et à moi, pour de longues séries d'expériences dont les résultats ont été généralement acceptés. Je me bornerai à faire remarquer que les nombres qui ont été l'objet de critiques que j'accepte, en partie, figurent parmi ceux que nous avons obtenus avec un premier calorimètre à mercure, il y a près de trente ans.

Cet instrument (décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 33) était loin de présenter les garanties de précision de l'appareil employé par moi en 1852. Je suis revenu récemment sur sa description et sur quelques perfectionnements nouveaux dans une communication faite à l'Académie (*Comptes rendus*, séance du 18 septembre 1871). Ce supplément de description m'a paru d'autant plus nécessaire que les critiques faites par M. Berthelot, dans son cours du Collége de France (1), bien que témoignant d'une connaissance très-imparfaite des conditions de fonctionnement du calorimètre à mercure, ont cependant exercé une influence défavorable sur l'adoption de cet appareil pour les recherches thermodynamiques. Je reconnais donc que j'ai peut-être eu tort de n'avoir pas répondu, à cette époque, à ces critiques, me fiant au jugement des savants qui viendraient à employer ce calorimètre dans des conditions véritablement normales et de nature à le faire apprécier par ses résultats (2).

Pour répondre aux critiques en question, je reproduis d'abord le texte de M. Berthelot, auquel j'ai fait allusion plus haut :

(1) *Leçons sur le rôle de la chaleur dans la formation des composés organiques.* (*Revue des cours scientifiques*, 3 juin 1865.)

(2) Depuis, en effet, M. Henri Sainte-Claire-Deville, ainsi que MM. Troost et Hautefeuille, ont installé et fait fonctionner à l'École normale, pour des expériences nombreuses, le calorimètre à mercure, et ont rendu un témoignage favorable.

« ..... Ce qu'il présente de nouveau (*ce calorimètre*), c'est qu'il indique *immédiatement* la quantité de chaleur dégagée, par sa graduation, la masse échauffée étant assez considérable pour que *la perte due au rayonnement soit négligeable dans la durée de l'expérience*.

« ..... Cet appareil ne peut servir qu'à mesurer de *faibles quantités* de chaleur. En outre, il y a une cause d'erreur que l'on n'est jamais sûr d'avoir complétement évitée, c'est-à-dire d'*empêcher la chaleur produite au centre de la boule de se communiquer jusqu'à l'enveloppe et de la dilater*, ce qui produirait un effet inverse de celui qui résulte de la dilatation du mercure.

« Quoi qu'il en soit, c'est un appareil *très-simple* et *fort ingénieux*. »

Ainsi, après avoir déclaré impossible l'emploi de l'instrument, M. Berthelot termine par un éloge qui constitue une véritable contradiction.

Il m'est impossible d'accepter la responsabilité de l'appareil tel que M. Berthelot le conçoit et celle de la méthode de fonctionnement qu'il m'attribue.

Pour mettre fin aux critiques dont le calorimètre à mercure est l'objet, et pour fournir aux physiciens et aux chimistes qui voudront faire usage de cet instrument des renseignements utiles que je dois à de longues années de recherches, je considère comme un devoir d'entrer dans quelques explications sur la construction et sur l'emploi du calorimètre à mercure.

Pour que ce calorimètre fonctionne d'une manière satisfaisante, il doit satisfaire aux conditions suivantes, qui sont actuellement très-faciles à réaliser :

1° Il doit avoir au moins deux moufles pour le cas, par exemple, où deux corps sont appelés à réagir l'un sur l'autre; il importe, en effet, que ces corps soient l'un et l'autre à la même température initiale, qui est celle du calorimètre. Il y a même un grand avantage à multiplier les moufles. En effet, lorsqu'on a introduit dans chacun d'eux les corps sur lesquels on veut opérer, les expériences peuvent se succéder sans interruption, puisque la loi du réchauffement de l'apppareil, étudiée après une opération, est aussi la loi de son échauffement avant l'opération qui suit immédiatement. Ces moufles doivent avoir une capacité qui permette d'opérer sur des quantités assez grandes de matières et en présence d'une quantité d'eau considérable;

2° Le calorimètre doit contenir une quantité de mercure aussi grande que possible. Ainsi, parmi les calorimètres qui sont à ma disposition, il en est un portant sept moufles verticaux, ayant chacun une capacité de 200 centim. cubes environ. L'appareil contient 7 litres de mercure, tandis qu'un autre, portant dix moufles également verticaux et de même capacité, n'en contient pas moins de 20 litres. L'emploi d'une quantité considérable de mercure offre le grand avantage d'une faible élévation de température de l'instrument pendant les opérations, ce qui permet de ne pas tenir compte des différences que présentent, par rapport à l'eau, les chaleurs spécifiques des mélanges qui se produisent pendant les opérations;

3° L'air doit être complétement expulsé du grand réservoir mercuriel pendant l'opération du remplissage, afin d'éviter la marche par saccades du mercure dans le tube calorimétrique. Cette condition est très-facile à réaliser, à l'aide d'une disposition spéciale qui permet au mercure, lorsqu'il pénètre en filet très-fin dans l'intérieur de l'appareil (où l'on a soin de maintenir le vide à l'aide d'une bonne machine pneumatique), de chasser devant lui la totalité de l'air raréfié;

4° Il faut qu'il soit renfermé dans une boîte en bois remplie de duvet de cygne (dans tout l'espace qui n'est pas occupé par l'instrument) et qui laisse sortir le tube calorimétrique et l'extrémité de la tige qui se relie au piston plongeur;

5° Il faut que le tube calorimétrique, bien calibré, ait un diamètre tel que la sensibilité de l'appareil ne soit pas exagérée;

6° Pour établir la valeur de la calorie exprimée en longueur de marche du mercure dans le tube calorimétrique, il faut, dans une première opération, verser à l'intérieur du calorimètre une quantité de chaleur bien déterminée, et noter la longueur de marche du mercure qui en résulte, en faisant les corrections que comporte ce genre d'observations. Il faut déterminer cette valeur dans les deux conditions suivantes : 1° lorsque les éprouvettes en verre qui baignent dans le mercure des moufles ne renferment qu'une quantité d'eau limitée; 2° lorsque ces éprouvettes contiennent le maximum d'eau qu'elles peuvent recevoir pendant les opérations. Il est alors facile de calculer la valeur de la calorie, pour chacun des états intermédiaires. Ainsi, pour le calorimètre à sept moufles, dont je me sers le plus habituellement, ces deux valeurs, qui servent à calculer toutes les autres, sont : la première de $0^{mm},159$, lorsque les

éprouvettes ne renferment que 100 gr. d'eau, et la seconde de 0mm,139, lorsque les éprouvettes en contiennent 500 gr.

Si la calorie a été mal déterminée, les résultats absolus fournis par les expériences seront tous inexacts; mais ils conservent toujours une valeur relative. Ils sont, du reste, faciles à corriger. En effet, après avoir établi la valeur réelle de la calorie, il suffit de faire une détermination exacte pour rectifier toutes les autres.

7° La lecture est faite à l'aide d'une lunette qui se déplace parallèlement au tube calorimétrique et qui porte un micromètre permettant de lire les cinquantièmes de millimètre.

Lorsque le calorimètre à mercure satisfait à toutes les conditions que je viens de signaler, et lorsqu'on opère dans un local dont la température présente une constance satisfaisante, j'ose presque affirmer que c'est dans la réaction même dont on étudie les effets thermiques qu'il faudra chercher la cause de l'erreur qui peut entacher le résultat d'une opération, lorsque cette erreur ne provient pas, toutefois, de l'inexpérience ou d'une distraction de l'opérateur.

J'ajouterai encore les observations suivantes :

Le calorimètre à mercure se prête à toutes les opérations, quelle que soit leur durée, pourvu que cette durée reste dans les limites que les appareils calorimétriques ne doivent pas franchir. Ainsi dans les recherches thermiques sur la pile, et que le calorimètre à mercure pouvait seul me permettre d'entreprendre, la durée des opérations a été de quarante-cinq minutes à une heure, y compris l'étude de la loi du réchauffement.

J'insiste sur ce point que toutes les opérations s'exécutent nécessairement dans les conditions mêmes où l'on s'est placé pour déterminer la valeur de la calorie exprimée en longueur de marche de la colonne mercurielle dans le tube calibré du calorimètre.

Je ferai remarquer aussi que le calorimètre à mercure fonctionne comme *thermorhéostat* ou comme *thermorhéomètre* lorsqu'il reçoit un rhéostat dans un moufle spécial; et c'est ainsi que je l'ai très-souvent employé depuis quelques années.

En résumé, le calorimètre à mercure, installé dans les conditions que les physiciens connaissent maintenant, fonctionne comme une véritable *balance thermique* et possède un degré de précision comparable à celui de la *balance ordinaire*, ainsi que M. Henri Sainte-Claire-Deville a bien voulu le déclarer à l'Académie.

De même que la balance ordinaire n'a pas atteint, dès le prin-

cipe, le degré de précision qu'elle possède aujourd'hui, de même le calorimètre à mercure (je le reconnais sans difficulté) ne réalisait pas, il y a environ trente ans, toutes les conditions auxquelles satisfait mon appareil actuel (1). Cependant, malgré l'imperfection de l'ancien appareil, et bien qu'ignorant les faits constatés depuis par M. Thomsen sur l'influence exercée par les acides et par les bases solubles, employés en excès, dans la formation des sels, nous avons pu à cette époque arriver à des conclusions que mes nouvelles recherches n'ont fait que confirmer. L'appareil a été modifié, mais les lois sont restées. Ce n'est pas le premier exemple de lois reconnues, malgré l'emploi de méthodes laissant à désirer quant à la précision.

Qu'il me soit encore permis, en terminant, de faire remarquer que, dans notre premier Mémoire, nous n'avons rien voulu conclure des nombres très-faibles, tels que ceux qui se rapportent à la dissolution des sels dans l'eau, par exemple. En effet, ces nombres, origine des critiques qui m'ont été faites, n'ont plus figuré dans les Mémoires que j'ai publiés depuis; je n'ai jamais compté sur l'exactitude de ces nombres, et j'ai toujours repris leur détermination lorsque j'ai eu à les faire intervenir pour d'autres expériences. J'ai donc été le premier à exercer une critique à l'égard des éléments mis en question.

On trouvera ci-après, sous forme de tableau, les données numériques et les calculs afférents à une détermination calorimétrique. Elle est extraite du registre des expériences sur les aluns, faites en commun avec M. Valson et communiquées récemment à l'Académie.

(1) Le premier calorimètre à mercure (Favre et Silbermann) était en verre. Sa capacité ne dépassait pas 1 litre; il ne portait qu'un seul moufle, ne pouvant recevoir qu'une faible quantité de liquide. Les corps destinés à réagir mutuellement ne pouvaient pas être amenés préalablement, à l'intérieur même du calorimètre, à une température identique; d'ailleurs il n'était pas possible, avec cet instrument, d'introduire le mercure en expulsant l'air aussi complétement qu'on peut le faire aujourd'hui. J'ajouterai enfin que, lors de nos anciennes expériences, il ne nous avait pas été donné d'opérer dans un milieu à température suffisamment constante.

TABLEAU DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES.

Durée de l'expérience : 40 minutes.

DURÉE en minutes.	MARCHE du mercure en millimèt.	DIFFÉRENCES exprimées en millimètres.		OBSERVATIONS.
	mm	mm		Quantité d'eau que renferment les moufles : 480gr, d'où 1 calorie.. 0mm,140
20	58,227	"		Quantité de matière 5gr,000
25	60,319	2,092		d'alun chromo-potassique dissous dans 80 grammes d'eau qu'on précipite par du chlorure de baryum en dissolution puisée dans l'une des éprouvettes que renferment les moufles du calorimètre.
0	62,405	2,086		
5	64,482	2,077	2mm,078 avant.	
10	66,561	2,079		
15	68,640	2,709 (1)		
0	94.992	26,352		
5	97,454	2,462		
10	99,672	2,218		
15	101,763	2,091	1mm,970 après.	
20	103,672	1,909		
25	105,582	1,910		

(1) A l'aide d'une éprouvette graduée, on introduit la dissolution de chlorure de baryum immédiatement après la lecture qui a donné 68mm,640.

Calculs. — La marche du mercure dans le tube calorimétrique a donc été, par 5 minutes :

	mm
Avant l'expérience....................	2,078
Après l'expérience....................	1,970,

d'où la marche moyenne du mercure pendant l'expérience a été de 2mm,024 en 5 minutes, et, comme la durée de l'expérience a été de 40 minutes, le mercure a marché, pendant cette expérience, de 16mm,192, sous l'influence seule de l'action exercée par la température extérieure qui était supérieure à celle du calorimètre ; ces 16mm,192 sont donc à retrancher de la marche totale du mercure.

	mm
Marche totale....................	103,672
	—66,561
	=37,111

d'où la marche du mercure, sous l'influence seule de la précipita-

tion de 5 gr. d'alun chromo-potassique par le chlorure de baryum, a été de :

$$\begin{array}{r} \text{mm} \\ 37{,}111 \\ -16{,}192 \\ \hline =20{,}919 \end{array}$$

Cette quantité, divisée par 0^{mm},140, qui représente la valeur d'une calorie, donne :

	cal.
Pour 5 grammes d'alun..........	149,36
Pour 1 équivalent de ce corps....	14951,00

Réponse à la note de M. FAVRE sur le calorimètre à mercure, par M. BERTHELOT.

Dans le dernier volume des *Annales*, M. Favre a publié des Remarques sur les critiques dont son calorimètre à mercure a été l'objet. Ces critiques ayant été émises par divers physiciens et chimistes, et dans des termes souvent très-vifs (1), je n'aurais pas cru devoir intervenir si M. Favre ne m'avait pris à partie directement. Quels que soient les égards dus à un savant qui a enrichi la science de beaucoup d'observations intéressantes, il est cependant utile que la vérité scientifique soit établie définitivement par une discussion contradictoire. Remontons à la source du débat.

On sait que le calorimètre à eau est l'instrument classique des physiciens. En chimie, il a été employé dans les travaux de Dulong sur la chaleur d'oxydation des métaux et sur la chaleur animale (2); dans les recherches de M. Hess (1840) sur la thermoneutralité saline, sur l'hydratation des acides et des bases, et sur la chaleur dégagée dans la combinaison des acides avec les bases (3); dans les expériences de M. Andrews (4) sur l'union des acides avec les bases (1842), sur la substitution des bases les unes aux autres dans les sels dissous (1845), et sur divers autres sujets; dans les études de M. Graham (1843) sur la chaleur dégagée lors de la formation des hydrates salins définis (5), des sels acides et

(1) Voir les publications de MM. Thomsen et Marignac.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. I, p. 440, et t. VIII, p. 80. — 1841 et 1843.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. LXXV, p. 80; 3ᵉ série, t. IV, p. 221, 222 (thermoneutralité) et 290.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. IV, p. 316, et t. XIV, p. 68.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. VII, p. 151; t. XIII, p. 188.

des sels doubles, etc., pour ne citer que les observations les plus anciennes. MM. Favre et Silbermann l'ont également employé dans les importantes expériences qu'ils ont faites à partir de 1844 sur les chaleurs de combustion, expériences qui n'ont jamais été contestées.

C'est en 1846, si je ne me trompe, que MM. Fabre et Silbermann ont parlé pour la première fois du calorimètre à mercure (1), dont la description détaillée a paru en 1852, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXVI, p. 33. Dans cette description, la seule qui fût connue du public en 1865 (2), les auteurs disent formellement (p. 44) : « La méthode que nous venons d'exposer nous met à l'abri des corrections relatives au refroidissement et au réchauffement, et abrége le temps. » Ils indiquent également que l'observation doit être faite entre le moment où le mercure intérieur s'est dilaté, sous l'influence de la chaleur développée au sein de l'appareil, et le moment où l'enveloppe commence à se dilater à son tour (p. 37). Ce sont précisément les deux points signalés dans la leçon incriminée par M. Favre.

J'ajouterai que la détermination de la valeur fondamentale, la calorie, est déduite d'expériences données comme types (p. 42); or les nombres donnés varient de 0,2944 à 0,3068, c'est-à-dire de un vingt-cinquième de leur valeur absolue; par rapport à la moyenne 0,3003, l'écart est de un cinquantième pour les observations isolées. Tel est donc le degré moyen d'exactitude qui résulte des nombres mêmes obtenus par les auteurs à l'aide de leur instrument.

L'exactitude réelle est bien moindre. Non-seulement les chaleurs de dissolution offrent des erreurs qui peuvent s'élever à la moitié de la valeur véritable (chlorure de sodium), mais les chaleurs de combinaison des acides avec les bases sont tantôt conformes, ou à peu près, aux déterminations plus exactes qui ont été faites dans ces dernières années par divers observateurs; tantôt elles s'en écartent de un sixième à un septième environ (formation des chlorures et des azotates alcalins). Je ne parle ici que des expériences simples, d'une exécution presque instantanée et dans lesquelles les

(1) *Comptes rendus*, t. XXII, p. 1140.

(2) C'est la date de la Leçon publiée par la *Revue des Cours publics*, et citée par M. Favre. Je dois faire observer que ces Leçons sont signées, non par moi, mais par un de mes élèves, M. le Dʳ Bourgoin. Bien qu'elles aient été recueillies avec fidélité par ce savant distingué, je ne puis cependant, en principe, accepter la responsabilité textuelle de la rédaction, que M. Favre m'attribue par inadvertance.

réactions effectuées au sein du calorimètre sont connues avec une certitude complète.

Voilà ce qui concerne le calorimètre à mercure et les expériences publiées de 1846 à 1852 et plus tard encore par M. Favre.

M. Favre déclare aujourd'hui qu'il accepte en partie l'exactitude des critiques faites à son premier instrument, et il décrit une nouvelle manière d'opérer, conforme à celle qu'il a exposée dans les *Comptes rendus*, le 18 septembre 1871. Cette fois, il corrige ses expériences des effets complexes dus au refroidissement ou au réchauffement. Je vais d'abord examiner les données qu'il fournit sur ce point.

D'après une expérience citée par M. Favre, et qui est relative à une réaction simple et presque instantanée (précipitation d'un sulfate par le chlorure de baryum), la marche du mercure produite pendant ladite réaction chimique était de $37^{mm},111$. Mais l'instrument, abandonné à lui-même dans le milieu ambiant, aurait marché, d'après M. Favre, de $16^{mm},192$ (en admettant la manière de calculer de l'auteur, qui est contestable par diverses raisons). M. Favre conclut par différence la valeur $20^{mm},919$ et l'attribue à la réaction chimique.

Il résulte de ces chiffres que le nombre qui représente le phénomène étudié est affecté d'une *correction* (16,192) *presque égale à sa propre valeur*. Il me semble inutile d'ajouter aucune réflexion.

Examinons maintenant le degré d'exactitude de l'unité fondamentale, la calorie. Cette valeur, au lieu d'être fixe comme dans l'ancien instrument, varie d'une expérience à l'autre, suivant les masses différentes des liquides mis en réaction, dans les limites de 0,159 à 0,139 (1), soit un septième de la valeur minima. Les physiciens apprécieront cette variation incessante de l'unité fondamentale.

L'exactitude absolue des expériences ne peut être calculée directement, la méthode employée pour mesurer la calorie n'étant point donnée. Mais en supposant le nombre 0,139 exact à une unité près du dernier ordre, en plus ou en moins, ce qui est l'hypothèse la plus favorable à l'auteur, on voit que les variations entre deux expériences isolées peuvent atteindre un soixante-dixième : nous

(1) Dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, M. Favre indique 0,164 et 0,139 : s'agit-il du même instrument? La différence sur le nombre maximum est de un trentième.

sommes bien loin de la précision de la balance, et même de celle d'un bon thermomètre.

Je ne veux pas discuter la théorie proprement dite de l'instrument, ni la manière dont la chaleur passe successivement : 1° de l'eau contenue dans les éprouvettes; 2° puis au mercure dans lequel elles sont suspendues; 3° puis au fer qui forme le moufle; 4° puis au mercure contenu dans le grand réservoir, mercure dont on se propose de déterminer la dilatation apparente; 5° puis à l'enveloppe métallique du réservoir; 6° pour se répandre enfin et se dissiper au dehors. Cette discussion nous conduirait trop loin.

Mais je préfère comparer entre eux les nombres publiés par M. Favre depuis qu'il emploie son nouvel appareil. On peut, en effet, calculer par cette seule comparaison le degré d'exactitude des expériences de l'auteur, sans faire intervenir les expériences faites par d'autres personnes. Je vais donc calculer la différence qui existe entre la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique par la potasse et celle de l'acide chlorhydrique par la même base, à l'aide de deux séries d'expériences indépendantes, publiées par M. Favre, en 1871 (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 719 et 772). L'auteur ayant opéré dans tous les cas avec des dissolutions très-étendues, je négligerai, pour simplifier, les différences de concentration, dont l'influence est très-petite, comme l'auteur l'admet d'ailleurs et comme il serait facile de le prouver.

Première série (d'après M. Favre, p. 772).

SO^4 étendu + KO étendu dégage........	+ 16,71
HCl » + KO »	+ 15,48
Différence..................	+ 1,23

Deuxième série (d'après M. Favre, p. 720).

SO^4K solide + eau....................	— 3,10	
SO^4K solide + eau renfermant HCl (1 équiv.)	— 5,16	
Par conséquent, réaction de HCl dissous sur SO^4K dissous......................	— 2,06	— 2,06
KCl solide + eau......................	— 4,57	
KCl solide + eau renfermant SO^4H (1 équiv.)	— 4,24	
Réaction de SO^4H dissous sur KCl dissous.	+ 0,33	+ 0,23

En retranchant — 2,06 de + 0,33 on trouve + 2,39. Or ce nombre doit être égal à la différence des chaleurs de neutralisation des acides sulfurique et chlorhydrique par la potasse. En effet, étant

donnés ces trois corps séparés : potasse étendue, acide sulfurique étendu, acide chlorhydrique étendu, à équivalents égaux, on peut unir d'abord la potasse étendue avec l'acide sulfurique étendu, puis faire agir l'acide chlorhydrique étendu sur la liqueur ; ou bien unir d'abord la potasse avec l'acide chlorhydrique, puis faire agir l'acide sulfurique étendu sur la liqueur. La somme des deux effets thermiques réalisés dans chacune de ces deux séries d'opérations est nécessairement identique, le point de départ étant le même, ainsi que le point d'arrivée,

$SO^4H + KO$ dégage a	$HCl + KO$ .... a'
$SO^4K + HCl$ » b	$KCl + SO^4H$.......... b'
a+b	=a'+b';

donc

$$a - a' = b' - b.$$

Or, d'après la première série, a—a' est égal à	+1,23
d'après la deuxième série, b'—b est égal à	+2,39
Erreur des expériences........	+1,16

Cette erreur porte sur des nombres compris entre 16,71 et 3,10. J'ajouterai qu'elle ne se distribue pas proportionnellement sur toutes les expériences; elle porte presque entièrement sur la chaleur de saturation de l'acide chlorhydrique par la potasse, si l'on admet comme exactes les expériences de M. Thomsen et les miennes; mais je ne veux point insister sur cet ordre de comparaison.

Je signalerai cependant encore quelques autres chiffres de M. Favre, choisis entre un grand nombre qui donneraient lieu à des écarts analogues, mais que je supprime pour abréger la discussion. D'après l'auteur

SO^4K solide + eau (193HO) absorbe..	—3,10
SO^4K solide + eau renfermant 1,66KO	—2,45
Différence	—0,65

La différence (prise avec le signe contraire) indique que la potasse exercerait une action propre sur le sulfate de potasse : + 0,65 mesurerait cette action en opérant avec les dissolutions des deux corps. Cette quantité est considérable et répond à une élévation thermométrique de un tiers de degré environ. Or il est facile de faire l'expérience, même sans calorimètre, à l'aide seulement d'un thermomètre sensible, en mélangeant les deux dissolutions prises

sous le volume d'un demi-litre, et amenées d'avance à une température tout à fait identique : la variation observée ne dépasse pas un cinquantième de degré. Le nombre 0,65 représente donc la somme des erreurs commises dans les deux expériences de M. Favre, soit un quart à un cinquième de la valeur numérique de chaque expérience isolée, un huitième de leurs valeurs réunies.

Tels sont les faits et les raisonnements sur lesquels reposent les critiques que j'ai cru devoir adresser à l'instrument de M. Favre, critiques exprimées toujours, je n'ai pas besoin de le dire, avec la bienveillance que l'on se doit entre savants et que les travaux et la personne de M. Favre méritent autant et plus qu'aucun autre.

Sur les aldéhydes condensées avec élimination d'eau ou aldanes, par M. J. RIBAN.

On sait que les aldéhydes, sous l'influence de certains agents, et notamment de l'acide chlorhydrique, peuvent se condenser avec élimination d'eau. M. Kekulé a fait connaître le premier terme de ces condensations, auquel il a donné le nom d'aldéhyde crotonique. M. Borodine et moi-même avons, chacun de notre côté, signalé la formation d'un produit analogue obtenu par l'action de la chaleur seule sur l'aldéhyde valérique. Dans ces conditions 2 molécules de valéraldéhyde se soudent avec élimination de H^2O pour donner naissance au produit condensé $C^{10}H^{18}O$. Enfin M. Wurtz a décrit tout récemment, sous le nom d'anhydride de l'aldol, un corps représentant 4 molécules d'aldéhyde moins H^2O.....

Je viens faire connaître à la Société un nouveau mode de formation de ces composés et l'entretenir de deux termes nouveaux de condensation.

Les aldéhydes pouvant se condenser avec élimination d'eau, ainsi qu'il résulte de nos propres expériences et de celles des auteurs précités, j'ai pensé que les métaux susceptibles de décomposer l'eau solliciteraient la formation de ce corps en donnant naissance à des produits condensés. C'est ce que l'expérience a vérifié. J'ai successivement employé le sodium et le zinc métallique.

Aldéhyde acétique. — Le sodium réagit sur cette aldéhyde, en solution éthérée et refroidie, avec dégagement d'hydrogène ; après élimination du métal entré en dissolution par un courant de gaz chlorhydrique sec jusqu'à faible réaction acide, on neutralise par

du carbonate de soude desséché, on sépare le chlorure de sodium formé et on chasse l'éther au bain-marie; il reste un liquide sirupeux incolore, que l'on distille dans le vide.

Cette distillation fournit de l'aldol $C^4H^8O^2$, corps récemment découvert par M. Wurtz, et une substance qui paraît être l'anhydride de l'aldol; il reste au delà de 180° dans le vide des produits visqueux presque incolores. La transformation de l'aldéhyde en produits condensés est très-rapide, elle est généralement terminée en une demi-heure.

Aldéhyde valérique. — L'aldéhyde valérique traitée par l'amalgame de sodium ou le sodium en nature donne naissance au composé $C^{10}H^{18}O$ bouillant à 190° et représentant 2 molécules d'aldéhyde moins H^2O. C'est le corps que nous avons déjà signalé.

L'action du sodium étant très-énergique, nous avons eu recours, en descendant l'échelle classique des métaux, au zinc métallique. Après nous être assurés que ce métal en copeaux décompose l'eau à 100° en vase clos avec assez d'énergie pour donner des résultats pratiques, nous l'avons fait réagir sur les aldéhydes acétique, valérique, benzoïque, et sur l'acétone.

Aldéhyde acétique. — On chauffe ce corps à 100–104° avec du zinc en copeaux, dans des tubes scellés très-résistants que l'on ouvre toutes les trois ou quatre heures pour donner issue au gaz hydrogène produit en abondance par la décomposition de l'eau. On arrête la chauffe quand le dégagement de gaz commence à diminuer. On trouve alors le zinc complétement transformé en hydrate d'oxyde et l'aldéhyde en un liquide épais, incolore, mélangé de plusieurs produits condensés. On sépare ces corps par distillation sous une pression de 2 centimètres. Il passe d'abord de l'aldéhyde crotonique, un peu d'aldol, puis de 140-160° un nouveau produit de condensation. Au delà de 180° il reste dans le vase distillatoire un liquide épais transparent, qui se décompose à la distillation et contient beaucoup d'oxyde de zinc combiné. Je ne l'ai pas examiné.

Le produit bouillant de 140-160° passe vers 140° par une nouvelle distillation dans le vide, il bout vers 220° sous la pression normale et correspond à la formule $C^6H^{10}O^2$:

	Expérience.	Calcul.
Carbone...............	63,2	63,2
Hydrogène.............	9,3	8,8.

Il représente 3 molécules d'aldéhyde moins H^2O:

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{3C^2H^4O} - H^2O = C^6H^{10}O^2.$$

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur rappelant celle de certaines menthes sauvages. Il paraît se décomposer par des distillations prolongées avec formation d'eau et de produits supérieurs de condensation. Il se combine aux bisulfites alcalins avec production de chaleur, en donnant naissance à une combinaison cristallisée.

La formule de constitution de ce corps doit être :

$$\begin{array}{l} H^2C-COH \\ \quad | \\ HC-CH^3 \\ \quad | \\ H^2C-COH. \end{array}$$

Il devra donner par hydrogénation un aldéhyde-alcool et un glycol. Il ne diffère de la benzine que par $2H^2O$ en plus; il pourrait fournir le carbure ou un isomère par déshydratation, de même que la phorone engendre le mésitylène. Je continue l'étude de ce composé.

Aldéhyde valérique. — Traitée comme l'aldéhyde précédente par le zinc métallique en vase clos à 180°, quoique la réaction marche déjà à 140°, elle donne plusieurs produits condensés avec élimination d'eau, et notamment le composé $C^{10}H^{18}O$, que l'on sépare par des distillations fractionnées. C'est le produit que nous avons déjà obtenu par l'action de la chaleur seule sur cette aldéhyde, maintenue en tube scellé à 220-230°. Ce corps, préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes, est un liquide incolore, d'une odeur douce laissant un arrière-goût sucré, bouillant vers 190°. Sa densité à 0° = 0,944. Il représente 2 molécules de valéraldéhyde moins H^2O.

$$\underset{\text{Valéraldéhyde.}}{2C^5H^{10}O} - H^2O = C^{10}H^{18}O.$$

	Expérience.		Calcul.
	I	II	
Carbone..........	76,8	76,9	77,9
Hydrogène........	11,9	12,1	11,7.

La purification de cette substance est pénible, et son oxydabilité très-grande, ce qui justifie la différence de 1 pour 100 entre le carbone théorique et expérimental. Je n'hésite pas néanmoins à publier ces résultats, bien convaincu qu'ils ne surprendront pas les chimistes qui s'occupent de la question si difficile des aldéhydes condensées.

Ce composé étant susceptible de polymérisation, on ne peut songer à prendre sa densité de vapeur dans les conditions ordinaires. Nous avons tenté néanmoins deux déterminations à la température

de 227° par la méthode de Dumas, en faisant un vide de 120 millimètres et n'employant que très-peu de liquide pour éviter l'accumulation des parties moins volatiles dans le ballon. Ces deux déterminations concordantes ont donné pour la densité de vapeur le chiffre 5,9, au lieu de 5,3 exigé par la théorie.

Aldéhyde benzoïque.—L'essence d'amandes amères pure, exempte d'acide benzoïque, est également attaquée par le zinc en vase clos à la température de 250-260°; il se forme un dépôt abondant d'oxyde de zinc; une partie de ce corps entre en combinaison et donne naissance à un produit que l'on peut séparer par cristallisation. Quant à l'hydrogène, il ne se dégage pas et reste fixé sur les composés formés. Je m'occupe des substances engendrées dans cette réaction.

Acétone. — L'acétone n'est pas attaquée par le zinc en vase clos; il ne se forme pas trace d'oxyde de zinc, même par l'action d'une température de 290° longtemps soutenue, ce qui la différencie des aldéhydes proprement dites susmentionnées.

On le voit, les aldéhydes proprement dites sont attaquées par le sodium à la température et à la pression ordinaires, et par le zinc en vase clos à une température supérieure de 80 à 100° à leur point d'ébullition, avec dégagement d'hydrogène et formation de produits condensés. Ce dernier métal est complétement transformé en oxyde de zinc qui se dépose. Pour l'aldéhyde benzoïque l'hydrogène se fixe sur les corps en formation.

Les substances obtenues dans ces réactions et celles du même ordre qui ont été formées ou le seront par d'autres moyens, ne peuvent être dénommées qu'à l'aide d'une longue périphrase. Je proposerai donc de désigner cette nouvelle classe de corps, c'est-à-dire les aldéhydes condensées avec élimination d'une molécule d'eau, sous le nom générique d'*aldanes*, qui ne préjuge rien sur leur constitution intime et rappelle leur origine et leur mode de formation, l'un et l'autre incontestables. La désinence de ce mot n'est pas nouvelle, elle a été employée pour désigner des corps formés avec élimination d'eau.

On ferait précéder le mot *aldane* des préfixes bi, tri, etc., qui indiqueraient le nombre des molécules d'aldéhyde entrant dans la formation des produits condensés.

On aurait dès lors, en appliquant cette nomenclature aux termes déjà isolés:

Pour l'aldéhyde acétique :



Le produit bi-condensé avec élimination de 1 molécule d'eau, ou *bi-acétaldane;*

Le produit tri-condensé avec élimination de 1 molécule d'eau, ou *tri-acétaldane.*

Le produit tétra-condensé avec élimination de 1 molécule d'eau (anhydride de l'aldol de M. Wurtz), ou *tétra-acétaldane.*

Pour l'aldéhyde valérique:

Le produit bi-condensé avec élimination de 1 molécule d'eau, ou *bi-valéraldane.*

Enfin on pourrait faire rentrer dans cette nomenclature les corps correspondants obtenus avec l'aldéhyde de l'alcool isopropylique, ou acétone.

La dumasine et peut-être l'oxyde de mésityle seraient la bi-isopropaldane.

Ces expériences ont été faites au Collége de France, dans le laboratoire de M. Balard.

Sur la dextrine, par M. MUSCULUS.

La dextrine pouvant être considérée comme une combinaison de deux molécules de glucose avec élimination d'eau, analogue à l'éther d'un alcool monoatomique, j'ai essayé de la former en traitant la glucose par le procédé ordinaire d'éthérification, après l'avoir modifié de façon à le rendre applicable à un corps non volatil et facilement altérable comme la glucose.

Je prépare d'abord l'acide sulfoglucosique en dissolvant dans de l'acide sulfurique concentré la glucose, préalablement fondue dans son eau de cristallisation et refroidie. Puis, au lieu de chauffer pour déterminer la formation de l'éther, j'ajoute de l'alcool à 95° cent., dans lequel la dextrine qui doit se produire est à peu près insoluble. Quand tout est dissous, je filtre et j'introduis la solution limpide dans un flacon bien bouché que je place dans un endroit frais.

Déjà le lendemain on voit apparaître un léger précipité; ce précipité augmente tous les jours et finit par former un dépôt assez abondant. Quand le dépôt n'augmente plus, ce qui arrive au bout de trois semaines environ, on décante le liquide qui surnage. Il reste alors dans le flacon une matière gommeuse qui retient encore un peu d'acide sulfurique et une notable quantité d'alcool. L'acide est facilement enlevé par des lavages à l'alcool à 95° cent. Pour la débarrasser de l'alcool, on la chauffe au bain-marie, ou bien on la

dissout dans l'eau et on l'évapore à siccité. On obtient ainsi une masse amorphe, presque incolore, sèche et friable.

Cette substance n'a plus aucun goût sucré. Elle est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool à 95°, qui la précipite de sa solution aqueuse.

Elle ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

La diastase ne la saccharifie que très-faiblement.

L'acide sulfurique étendu et bouillant la ramène à l'état de glucose. L'iode ne la colore pas.

Son pouvoir rotatoire est à peu près double de celui de la glucose.

On voit que ce corps ne diffère de la dextrine de l'amidon que par son pouvoir rotatoire qui, quoique considérable, est cependant encore bien inférieur à celui du produit naturel.

Monamines secondaires de la série aromatique, par MM. Ch. GIRARD et G. VOGT.

Pour préparer ces monamines secondaires, nous avons employé le procédé indiqué par l'un de nous, M. Girard et M. de Laire.

Les expériences que nous avons faites nous ont montré la généralité de cette méthode.

Nous allons, en quelques mots, rappeler la façon d'opérer :

On chauffe une monamine primaire avec le chlorhydrate d'une autre monamine primaire en vase clos à 280 ou 300° pendant 30 heures environ. A l'ouverture du tube, il se dégage une petite quantité d'ammoniaque; on reprend le contenu du tube par de l'eau chaude acidulée à l'acide chlorhydrique. On enlève ainsi le chlorhydrate d'ammoniaque formé, le chlorhydrate de la monamine primaire en excès et la monamine primaire à l'état de sel (chlorure); la monamine secondaire ne donnant pas de sel en solution aqueuse très-étendue, reste insoluble.

On fond ensuite avec de l'eau légèrement alcaline la monamine secondaire pour enlever l'acide, on comprime la masse, si elle est solide, à la température ordinaire, puis on soumet à la distillation dans le vide ou sous une faible pression. Pour purifier complétement le corps, on dissout la base dans la benzine, on filtre et on la précipite par l'acide chlorhydrique gazeux et sec, on reprend le sel par l'eau alcaline et on redistille le précipité séché.

Nous avons ainsi préparé plusieurs bases dont les noms se trou-

vent cités dans plusieurs brevets, mais dont on ne trouve nulle part les caractéristiques.

Phénylnaphtylamine $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^{10}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$ — Elle a été préparée en chauffant la naphtylamine et le chlorhydrate d'aniline; elle est solide à la température ordinaire, légèrement jaunâtre et se colore en rouge à la longue; elle fond à 58°, distille à 335°, sous 528 millim. de pression, et à 226° sous 0m,015. L'analyse nous a conduits à la formule ci-dessus. Cette substance donne une couleur verdâtre passant au bleu avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

Crésylnaphtylamine (1) $\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^{10}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$ — Cette base s'obtient en chauffant le chlorhydrate de toluidine solide et la naphtylamine; elle fond à 78°, bout vers 360°, sous 528 millim. de pression, et à 236° sous 0m,015. Par l'addition d'acide sulfurique et nitrique, la masse devient brune, puis verdâtre, puis brune. Préparée récemment, elle se présente sous la forme d'une masse de cristaux confus, incolores, qui rougissent peu à peu.

Xylylnaphtylamine $\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^{10}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$ — Préparé comme les précédents, ce corps n'a pu être obtenu solide, il s'est présenté sous l'aspect d'un liquide visqueux qui se colore rapidement en brun et bout à 243-245°, sous la pression de 0m,015. Nous avons eu sans doute, dans ce cas, un mélange de corps isomères provenant des xylènes isomériques contenus dans l'hydrocarbure bouillant à 139°.

Dinaphtylamine $\left.\begin{matrix} C^{10}H^7 \\ C^{10}H^7 \\ H \end{matrix}\right\} Az.$ — Cette base se dépose dans l'alcool concentré ou dans la benzine en cristaux d'apparence carrée, avec biseaux, sur les arêtes; elle fond à 113° et bout sous 0m,015 de pression vers 310-315°.

La naphtylamine que nous avons employée pour préparer ces différents corps fondait de 49°,5 à 50° et bouillait à 276-277° sous 528 millim. de pression.

(1) Dans une communication aux *Comptes rendus*, trompés par un instrument faussé, nous avions donné par erreur 315° comme point d'ébullition sous 0,528 de pression pour la phénylnaphtylamine et 290° pour la crésylnaphtylamine.

Phénylxylidine $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}Az$. — Cette amine a été obtenue par l'action de la xylidine sur le chlorhydrate d'aniline; après le traitement indiqué, on obtient un corps solide qui, fondu, se présente sous la forme d'un amas de cristaux radiés. Elle est, comme les corps précédents, soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther, les huiles légères de pétrole. Le chlorhydrate, comme tous ceux de cette série, ne peut être obtenu que dans des liqueurs anhydres; le meilleur procédé pour préparer ce corps consiste à faire passer du gaz chlorhydrique sec dans une solution de la base dans la benzine. La phénylxylidine bout de 278 à 282°, sous une pression de $0^m,485$ de mercure, et à 173° environ sous $0^m,015$; elle fond à 52°.

Crésylxylidine $\left.\begin{matrix}C^7H^7\\C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}Az$. — Ce corps est solide et cristallise très-facilement soit par dissolution, soit par fusion; les cristaux se déposent en dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles soyeuses blanches, légères, analogues au sulfate de quinine; par fusion, on obtient des lamelles allongées qui se colorent peu à peu. Il fond à 70° et bout dans le vide à 194°, et sous une pression de $0^m,487$ de mercure, de 298 à 302°.

Dixylidine $\left.\begin{matrix}C^8H^9\\C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}Az$. — Nous avons eu, en traitant la xylidine par le chlorhydrate de xylidine, deux corps différents, l'un solide, l'autre liquide. Nous les avons séparés en refroidissant fortement la masse et transformant plusieurs fois les deux portions en chlorhydrates et recommençant l'action du froid.

Nous n'avons pu trouver de différence dans les points d'ébullition de ces deux isomères, vu la température élevée où ces corps distillent. Ces corps bouillent, en effet, vers 305-315°, et dans le vide à 205° environ. Le corps solide se présente sous la forme de cristaux soyeux enchevêtrés; il fond à 162°.

Dicrésylamine. — Nous avons préparé ce corps dont on a déjà donné quelques propriétés, pour en prendre le point de fusion qui avait été omis; ce point est situé à 145°.

Pour obtenir cette base solide, il faut employer la toluidine bien exempte de corps liquide; sans cette précaution, on obtient sans doute un mélange contenant des dérivés de la *pseudotoluidine*, qui sont liquides et qui empêchent la cristallisation.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

Note sur les huiles de houille les plus volatiles, binitrobenzine, par M. ROMMIER.

M. Carius a annoncé qu'il avait obtenu le pentène $C^{10}H^{4}$, homologue inférieur de la benzine, en distillant avec de la chaux l'acide benzénique $C^{12}H^{4}O^{4}$, découvert par M. Church (1), et que ce chimiste a trouvé dans les produits d'oxydation de l'acide benzine-sulfureux par le bichromate de potasse.

La pentène, suivant M. Carius, a son point d'ébullition vers 60°; il donne avec l'acide nitrique fumant un composé nitré analogue à la nitrobenzine. Partant de ces données, nous avons cherché à constater la présence du pentène dans les huiles de houille.

Nous avons fait des distillations nombreuses de benzine du commerce, en ne recueillant que les premières portions. Nous avons obtenu de petites quantités d'huiles qui commençaient à bouillir à 40°; nous avons fractionné nos produits et nous les avons examinés.

1° Les huiles bouillant de 40 à 50° avaient la densité de l'eau et se composaient presque exclusivement de sulfure de carbone mélangé à une petite quantité d'huile de la série de la benzine.

Le sulfure de carbone a été retiré pur par l'agitation avec l'acide sulfurique fumant qui est sans action sur lui, et dissout les huiles qui l'accompagnent.

Nous en avons constaté l'identité à l'odeur, à la densité qui est plus forte que celle de l'eau, à son point d'ébullition, et enfin à sa manière de brûler dans l'air en donnant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux.

2° Nous avions mis de côté les huiles bouillant de 58 à 62°, point rapproché de l'ébullition du pentène, suivant M. Carius. Elles se composaient en majeure partie d'huiles de la série de la benzine mélangées à un peu de sulfure de carbone. C'est dans ces huiles que nous avons recherché le pentène.

La réaction de l'aniline est trop sensible pour être employée; nous avons préféré la comparaison des composés nitrés, et surtout binitrés. La binitrobenzine, en effet, si on n'en possède que de petites quantités, est très-facile à purifier par deux cristallisations

(1) MM. Cloëz et Guignet semblent avoir eu antérieurement le même acide à l'état nitré, en oxydant la nitrobenzine par un mélange d'acide nitrique et de bichromate de potasse. Ils lui avaient donné pour formule $C^{14}H^{7}(AzO^{4})O^{6}$ au lieu de $C^{12}H^{3}(AzO^{4})O^{4}$.

dans l'eau, qui en dissout environ 5 gr. à l'ébullition, et par le refroidissement la laisse se déposer en longues aiguilles blanches, très-flexibles quand elles sont humides, fusibles à 84°,5.

Nos huiles nous ont donné un corps binitré analogue d'aspect à la binitrobenzine. La solubilité dans l'eau était à peu près la même, cependant le point de fusion était plus élevé d'un degré. L'analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène nous a prouvé que nous avions opéré sur la benzine et non sur le pentène.

Note sur le mésitylène, par M. BOMMIER.

Nous avons antérieurement constaté que le mésitylène des huiles de houille est insoluble à chaud dans l'acide sulfurique de concentration ordinaire, tandis que le cumène s'y dissout et peut être régénéré par la distillation de son acide sulfo-copulé. Ce mode de séparation nous a permis d'étudier les composés binitrés du cumène qui diffèrent du binitromésitylène, quoiqu'ils aient le même point de fusion et la même formule. M. des Cloizeaux a eu l'obligeance d'en déterminer les formes cristallines.

Voulant nous assurer que le cumène ainsi obtenu ne pouvait pas provenir de mésitylène qui aurait été dissout partiellement et se serait modifié en se combinant à l'acide sulfurique, nous avons à son tour dissous le mésitylène dans l'acide sulfurique fumant et nous l'avons régénéré par distillation.

Le mésitylène ainsi traité n'a subi aucune modification. Il bout à la même température et donne avec l'acide nitrique fumant le composé binitré si bien caractérisé.

Nous ajouterons qu'on peut se servir de ce procédé pour retirer du mésitylène parfaitement pur des huiles de houille. On le sépare ainsi des hydrures forméniques qui l'accompagnent.

Nous aurions voulu présenter la fin de l'étude du binitroxylène. Malheureusement nos matières ont été en partie perdues pendant la guerre, et nous sommes obligés de reprendre à nouveau ce travail.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la carbothialdine, par MM. CLAUS et HENN (1).

Pensant que la carbothialdine, produit de l'action du sulfure de carbone sur l'aldéhydammoniaque, représente une espèce d'urée sulfurée, les auteurs espéraient arriver à des dérivés intéressants par l'action de l'iode, de l'acide nitreux ou du chlorure mercurique. Mais dans la plupart de ses réactions, la carbothialdine se résout de nouveau en sulfure de carbone, aldéhyde et ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir 1 molécule de chlorure mercurique avec 1 molécule de carbothialdine, en solution aqueuse ou alcoolique, il se sépare du sulfure de mercure et il se forme en même temps de l'aldéhyde, du sel ammoniac, de l'acide sulfocyanique et de l'acide chlorhydrique. Mais si l'on emploie un excès de chlorure mercurique, on obtient, sans élimination d'aldéhyde, un précipité cristallin dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Recherches sur l'acide isocyanurique, par M. A. STEINER (2).

Les réactions connues de l'acide isocyanurique font penser que, comme l'acide fulminique, il renferme du méthyle mononitré. Celui-ci devrait se séparer par l'électrolyse. Cependant, lorsqu'on électrolyse l'isocyanurate de potassium, on le décompose entièrement en CO^2, CAz, H^3Az et AzO^3K. En outre, il se dépose au pôle positif des flocons bruns peu solubles, résultant de l'action du cyanogène sur l'ammoniaque et doué des caractères de l'acide azulmique.

L'hydrogène naissant, produit par l'étain et l'acide chlorhydrique, le décompose d'une manière analogue; si l'action n'a pas été trop loin, il se dépose de l'oxalate d'étain. Il ne se produit pas de mé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 362. — 1872, n° 8.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*. t. v, p. 381. — 1872, n° 8.

thylamine, ce qui devrait avoir lieu si la molécule renfermait du méthyle nitré.

L'acide chlorhydrique gazeux ou concentré le décompose complétement, à l'ébullition, en CO^2, H^3Az et acide oxalique. Les alcalis concentrés produisent le même dédoublement, mais lentement. Il en est de même des agents oxydants (PbO^2, permanganate de potasse).

D'après M. Liebig et M. Schischkoff, l'acide isocyanurique renferme 1 atome d'hydrogène métallique et donne des sels cristallisables. L'auteur n'a pas pu obtenir l'éther décrit par M. Schischkoff.

L'*isocyanurate de zinc* $(C^3H^2Az^3O^3)^2Zn+5H^2O$ cristallise de sa solution aqueuse concentrée en longues aiguilles solubles dans l'alcool. Le *sel de magnésium* (également avec $5H^2O$) lui ressemble.

Le *sel de cuivre* se dépose en aiguilles ou en rhombes d'un vert émeraude, renfermant $4H^2O$ qu'ils perdent à l'air en devenant opaques.

Le nitrate mercureux donne avec l'acide isocyanurique en excès de belles aiguilles anhydres se décomposant à une douce chaleur. Le nitrate mercurique produit une masse gélatineuse transparente d'où se sépare une poudre cristalline anhydre et insoluble

$$(C^3H^2Az^3O^3)^2Hg.$$

Le sel obtenu par l'oxyde mercurique et l'acide isocyanurique est un sel basique

$$(C^3H^2Az^3O^3)^2Hg.HgO,$$

anhydre et insoluble.

Le *sel de plomb* $(C^3H^2Az^3O^3)^2Pb,2H^2O$ cristallise en larges aiguilles peu solubles à froid, solubles à chaud.

Le *sel de manganèse* cristallise difficilement en croûtes dures, solubles dans l'eau. L'acide isocyanurique dissout l'hydrate ferrique en donnant une solution rouge qui abandonne le sel à l'état sirupeux. L'éther ajouté à la solution alcoolique d'isocyanurate ferrique en sépare ce sel à l'état d'une poudre brun-rouge, très-altérable à l'air et devenant insoluble.

Tous les isocyanurates détonent violemment par la chaleur.

Partant de l'idée, émise par M. Schischkoff, que l'acide isocyanurique représente une amide de l'acide monochloracétique, l'auteur en a tenté la synthèse en faisant agir l'azotite de potassium sur une solution alcoolique d'éther monochloracétique, au réfrigérant ascen-

dant. Il se dégage du protoxyde d'azote et l'on obtient de l'*éthyl-oxalate de potassium :*

$$(C^2H^2ClO)O(C^2H^5)+2KAzO^2=KCl+H^2O+Az^2O+C^2O^4(C^2H^5)K.$$

L'auteur fait remarquer que ce sel peut être séché à 135° et qu'il ne se décompose qu'à 140°, et non au-dessous de 100°, comme l'indiquent les traités de chimie.

Sur les combinaisons nitrées dans la série des corps gras, par MM. L. MEYER et O. STUBER (1).

Les rares corps nitrés que l'on connaît dans la série grasse résultent de réactions spéciales et ne s'obtiennent pas par des procédés généraux, comme dans la série aromatique. Les éthers nitreux, qui présentent la composition de corps nitrés, se distinguent nettement de ces derniers par l'action de l'hydrogène naissant qui les dédouble en alcool et ammoniaque, et non en produisant des amines. Il faut en conclure que dans ces éthers le radical d'alcool est directement uni à l'oxygène :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}AzO.$$

On peut supposer des isomères de ces éthers qui seraient des corps nitrés proprement dits, et les auteurs ont déjà fait connaître l'isomère de l'azotite d'amyle (2). Ils décrivent aujourd'hui l'isomère de l'azotite d'éthyle, préparé par le même procédé, c'est-à-dire par l'action de l'iodure alcoolique sur l'azotite d'argent. Ils désignent cet isomère sous le nom de *nitréthane* ou hydrure d'éthyle (éthane) nitré.

Action de l'iodure d'éthyle sur l'azotite d'argent. — La réaction de l'iodure d'éthyle sur l'azotite d'argent précipité et sec s'établit immédiatement (le bromure d'éthyle est sans action). On la termine par une ébullition au réfrigérant ascendant. On distille ensuite au bain d'huile et on rectifie. Il passe d'abord un liquide iodé très-volatil (mélange d'azotite d'éthyle et d'iodure d'éthyle), puis la température s'élève au-dessus de 100°, et le produit qui passe distille, après une ou deux rectifications, de 111 à 113°. Sa composition conduit à la formule $C^2H^5AzO^2$; c'est donc un isomère de l'azotite d'éthyle, dont il se distingue immédiatement par le point d'ébullition, qui est de 96° plus élevé.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 399. — 1872, n° 9.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 354.

Le *nitréthane* est un liquide incolore, limpide, très-réfringent, d'une odeur éthérée spéciale. Sa densité à 13° est égale à 1,0582. Il bout à 113-114° sous une pression de 737^{mm},1, la colonne du thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur. Il brûle avec une flamme pâle et sa vapeur ne détone pas. Sa densité a été trouvée égale à 36,9 (densité théorique, par rapport à H=37,5).

Dans la préparation du nitréthane, il se produit toujours une petite quantité d'azotite d'éthyle bouillant à 16°. En outre, une partie de l'iodure d'éthyle, environ un cinquième, échappe toujours à la réaction, même si l'on opère en tubes scellés et avec un excès d'azotite d'argent. Cela tient sans doute à la formation d'une combinaison d'azotite d'éthyle et d'azotite d'argent, ce dernier laissant alors sans utilité une partie de l'iodure d'éthyle; en effet, il se sépare des aiguilles cristallines blanches formées probablement par cette combinaison.

Action du fer et de l'acide acétique sur le nitréthane. — Si le nitréthane a réellement la constitution présumée, il doit donner de l'éthylamine par réduction. C'est ce qui a lieu en effet, et l'on peut obtenir ainsi de l'éthylamine très-pure.

On introduit dans un ballon du nitréthane avec de la limaille de fer, de l'acide acétique et quelques gouttes d'eau. Il faut chauffer pour commencer la réaction; mais aussitôt que celle-ci s'est établie, on est obligé de refroidir pour empêcher qu'elle ne devienne tumultueuse.

Le produit, distillé avec de la potasse, fournit alors de l'éthylamine pure qu'on recueille dans l'acide chlorhydrique. La réaction est très-nette. Elle prouve que le nitréthane est constitué comme les dérivés nitrés aromatiques et que sa formule est C^2H^5-AzO^2.

Action des alcalis sur le nitréthane. — Le nitréthane se dissout dans la potasse avec élévation de température et s'en sépare de nouveau par l'addition d'un acide, mais non par distillation. C'est donc un acide faible, analogue à l'acide fulminique et au nitroforme.

La baryte ne le dissout pas, mais bien l'ammoniaque. Mais on n'a pas pu isoler la combinaison ammoniacale, pas plus que la combinaison potassique.

Le sodium attaque le nitréthane dissous dans la benzine, en dégageant de l'hydrogène, et l'on obtient une poudre d'un blanc éclatant, qui détone avec une grande violence lorsqu'on cherche à la dessécher. C'est sans doute une combinaison analogue au fulminate

d'argent. Pendant l'action du sodium, on constate l'odeur de l'éthylamine. Le potassium s'enflamme au contact du nitréthane.

La solution potassique du nitréthane, chauffée à 100° dans des tubes scellés, se décompose; il se forme de l'ammoniaque, de l'azotite de potassium et une petite quantité d'une huile à odeur de menthe.

En terminant, les auteurs citent une expérience ayant pour but d'étudier l'action de l'azotate d'argent sur l'iodure d'éthyle.

Le produit de la réaction est identique avec l'azotate d'éthyle.

Sur un nouvel hexylène, par M. TSCHAIKOWSKY (1).

L'auteur a obtenu cet hexylène, bouillant à 68-72°, par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure du diéthylméthylcarbinol. Cet hexylène, qui se distingue par une odeur très-prononcée, donne l'iodure primitif par l'action de l'acide iodhydrique, et le diéthylméthylcarbinol lui-même par l'action de l'oxyde d'argent sur cet iodure. La densité de vapeur de l'hexylène a été trouvée égale à 42,72 (densité théorique, par rapport à H=42). L'iodure du diéthylméthylcarbinol étant

$$\left.\begin{matrix} CH^3.CH^2 \\ CH^3.CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} C.I,$$

l'hexylène qui en dérive doit renfermer

$$\begin{matrix} CH^3.CH^2 \\ CH^3.CH^2 \end{matrix} \rangle C{=}CH^2 \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} CH^3.CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C{=}CH.CH^3.$$

Action de l'acide succinique sur l'acide amidobenzoïque, par M. MURETOW (2).

L'acide succinique, en agissant sur l'acide amidobenzoïque, donne naissance à deux acides.

L'*acide succinylbenzamique* $C^6H^4\left\{\begin{matrix} Az(C^4H^4O^2) \\ CO^2H \end{matrix}\right.$ est soluble dans l'eau et fusible à 235°. C'est un acide imidé, se transformant par fixation d'eau en acide oxysuccinylbenzamique

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix} AzH.C^4H^4O^2.OH \\ CO^2H. \end{matrix}\right.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 330. — 1872, n° 7.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 330. — 1872, n° 7.

L'*acide succinyldibenzamique* $C^4H^4O^2(AzH.C^7H^5O^2)^2$ est soluble dans l'eau.

Ce second acide se forme également par la fusion du précédent.

Sur la succinylbenzoïne, par Mme Adelaïde LUKANIN (1).

M. Zinin avait reconnu que les chlorures des acides bibasiques donnent avec la benzoïne des dérivés substitués. Cette assertion avait été contredite par MM. Limpricht et Schwanert. L'action du chlorure de succinyle sur la benzoïne commence déjà à 30° et est complète à 100°; elle s'accomplit suivant l'équation

$$2C^{14}H^{12}O^2 + C^4H^4O^2Cl^2 = (C^{14}H^{11}O^2)^2.C^4H^4O^2 + 2HCl.$$

Le produit, traité successivement par l'eau froide et par l'eau bouillante pour décomposer le chlorure de succinyle en excès et pour dissoudre l'acide succinique formé, donne la succinylbenzoïne en lamelles brillantes, par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Ce dérivé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone. Il fond à 129°. La potasse alcoolique le décompose en produisant les acides benzilique et succinique.

Sur de nouveaux phénols, par M. E. PATERNO (2).

L'auteur a appliqué aux phénols la réaction de M. Zincke pour les hydrocarbures. Il a obtenu du *benzylanisol* $C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^7H^7\\O.CH^3\end{matrix}\right.$ par l'action du chlorure de benzyle sur l'anisol, en présence de zinc. Traité par l'acide iodhydrique, ce benzylanisol fournit du *benzylphénol*

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^7H^7\\OH,\end{matrix}\right.$$

qui s'obtient aussi en partant directement du phénol.

Le benzylphénol forme des cristaux soyeux blancs, fusibles à 84° et ne distillant pas sans décomposition, si ce n'est dans le vide ; il bout sous une pression de 4 à 5 millim. à 175-180°. Il est assez soluble dans l'eau.

Le benzylanisol, purifié par plusieurs distillations dans le vide, forme un liquide ne se solidifiant pas dans un mélange de glace et de sel. Il bout, sous la pression ordinaire, vers 305° et sous une pression de 4mm, à 155°. Densité à 0° = 1,073; à 100° = 0,993.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 331. — 1872, n° 7.
(2) *Gazzetta chimica Italiana*, 1872, p. 589.

Sur le métabromotoluène, par M. DMOCHOWSKY (1).

Le métabromotoluène a été débarrassé du parabromotoluène solide par expression à basse température et par l'action de l'acide chromique, poursuivie aussi longtemps qu'il se formait de l'acide parabromobenzoïque. Le bromotoluène liquide qui reste est à peine oxydé par l'acide chromique.

Le métabromotoluène pur fournit deux acides sulfoconjugués. Le sel de baryum d'un de ces acides $(C^7H^6BrSO^3)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en lamelles peu solubles. L'autre sel de baryum est anhydre et facilement soluble.

Ces acides sulfoconjugués, privés de leur brome par l'action de l'amalgame de sodium, ont été fondus avec de la soude. L'un et l'autre ont fourni de l'acide salicylique. Il y a donc eu une transposition moléculaire.

Sur les acides métanitrocinnamique et métanitrobenzoïque, par MM. F. BEILSTEIN et A. KUHLBERG (2).

L'acide cinnamique donne deux dérivés nitrés isomériques (3), séparables par leurs sels barytiques. Le sel barytique de l'acide *méta* est plus soluble dans l'alcool. Pour achever la séparation, on transforme ce sel en éther éthylique, qui présente les mêmes différences de solubilité dans l'alcool. L'éther *méta* se sépare de sa solution alcoolique sous la forme d'une huile qui cristallise lentement en fines aiguilles fusibles à 42°, tandis que l'éther *para*, beaucoup moins soluble, cristallise immédiatement.

L'*acide méta-nitrocinnamique* est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant; il fond à 232° et ne se sublime pas sans décomposition.

Sel barytique : $[C^9H^6(AzO^2)O^2]^2Ba + 4H^2O$. Aiguilles microscopiques jaune pâle, se déshydratant facilement.

Sel calcique. Aiguilles jaunes, avec $2H^2O$, plus solubles que les précédentes dans l'eau bouillante.

Sel de plomb. Aiguilles microscopiques très-peu solubles.

L'*éther méthylique* cristallise en petites aiguilles fusibles à 72-73°, peu solubles dans l'eau bouillante.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 333. — 1872, n° 7.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 616.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 325.

Acide métanitrobenzoïque. Comme cet acide est beaucoup plus soluble que l'acide *para*, on peut oxyder l'acide métanitrocinnamique brut. Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles blanches, solubles dans l'alcool froid et dans l'éther. Il est plus soluble dans l'eau que ses isomères (100 p. d'eau à 1° en dissolvent 0p,61). Il fond à 141°, comme l'acide *ortho*.

Métanitrobenzoate de baryum. Cristaux radiés, renfermant $3H^2O$, beaucoup plus solubles que le sel *ortho*.

Sel de calcium. Fines aiguilles, renfermant $2H^2O$, plus solubles que le sel barytique. Le *sel de plomb* est en petits prismes brillants (avec H^2O), peu solubles dans l'eau froide. Le *sel de zinc* est très-soluble.

L'*éther éthylique* fond à 30°. L'*amide* cristallise en courtes aiguilles.

L'acide métanitrobenzoïque, réduit par le zinc et l'acide sulfurique, fournit du *sulfate d'acide anthranilique*. Ce dernier fournit de l'*acide salicylique* par oxydation. Chauffé avec de la limaille de fer et de la potasse, il donne de l'*indol* (Baeyer et Emmerling), tandis que l'acide *para* n'en fournit pas trace.

Sur la constitution des toluènes bibromés,
par M. E. WROBLEWSKY (1).

La constitution du toluène bibromé, qu'on obtient en remplaçant dans la paratoluidine bibromée le groupe AzH^2 par H, ne peut être exprimée, comme l'auteur l'a prouvé antérieurement, que par un des trois symboles suivants :

1.2.3, 1.2.5, 1.2.6.

Le toluène bibromé dérivé de l'orthobromométatoluidine est représenté par un des symboles : 1.2.3 ou 1.2.5.

L'auteur, en partant de l'orthotoluidine métabromée, vient de préparer un toluène bibromé, qui est par conséquent aussi 1.2.3 ou 1.2.5, et qui diffère du toluène bibromé dérivé de la paratoluidine bibromée. Pour cette dernière, il ne reste donc que la position 1.2.6.

En faisant réagir 2 atomes de brome sur une molécule d'orthotoluidine acétylée, on obtient l'acétorthotoluide monobromée, qui, saponifiée par la potasse, fournit la *métabromorthotoluidine*

$$C^7H^6Br_m(AzH^2)_o,$$

liquide bouillant vers 240°.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 609, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 132, et t. XVII, p. 124.

Le nitrate cristallise en cristaux prismatiques rougeâtres.

Lorsqu'on transforme ce sel en combinaison diazoïque et qu'on décompose le perbromure de celle-ci par l'alcool, on obtient un toluène bibromé

$$C^7H^6Br_mBr_o$$

cristallisant en aiguilles fusibles à 42°,5, et qui bout à 239°. Il est identique avec le toluène bibromé préparé en remplaçant dans la métatoluidine bibromée le groupe AzH^2 par H.

L'auteur a encore transformé la métatoluidine d'après la méthode de Griess en toluène bromé $C^7H^7Br_m$; celui-ci constitue un liquide bouillant à 182-183°, qui ne se solidifie pas à 20°. Densité à 18° = 1,401. Oxydé par l'acide chromique, il ne donne pas d'acide bromobenzoïque, mais une résine. Traité par le brome, il fournit un dérivé bibromé liquide, que l'auteur n'a pas encore étudié.

Sur les toluènes bromés et les acides sulfoconjugués qui en dérivent, par MM. H. HUEBNER et G. RETSCHY (1).

Le présent travail est une suite de plusieurs travaux sur le même sujet déjà consignés dans ce recueil (2).

Comme il contient différentes rectifications et qu'il paraît donner des résultats définitifs, nous en donnerons un résumé complet, qui contiendra, il est vrai, quelques répétitions.

Le toluène bromé est un mélange de deux isomères, dont l'un, le *parabromotoluène* $C^7H^7Br_p$, est solide et fusible à 28°,5, tandis que l'autre, le *métabromotoluène* $C^7H^7Br_m$, est liquide (3).

Pour séparer ces deux corps, on refroidit le mélange et l'on décante la partie restée liquide. Les cristaux qui se sont déposés sont fortement comprimés et dissous dans l'alcool; en refroidissant la solution, on obtient des cristaux que l'on comprime de nouveau. On les fait cristalliser de nouveau dans l'alcool, et l'on répète cette

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. VII, p. 618.

(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIII, p. 254; t. XV, p. 116, et XVI, p. 120.

(3) Les auteurs admettent à la suite des expériences de MM. Meyer et Fittig que l'acide salicylique et tous les dérivés qui s'y attachent, par conséquent aussi le toluène bromé liquide, appartiennent à la série *ortho* du xylène 1.2, tandis que jusqu'à présent on avait classé ces corps dans la série *méta* 1.3. Nous ne les suivrons pas dans cette voie, car les résultats obtenus par MM. Meyer et Fittig ne nous paraissent pas assez décisifs; pour éviter des confusions inutiles, nous préférons attendre que les expériences se multiplient avant de faire ce grand changement de classification et de nomenclature. (A. H.)

opération trois fois. Le parabromtoluène ainsi purifié bout à 185°,2 (toute la colonne mercurielle dans la vapeur) et fond à 28°,5. Oxydé par l'acide chromique, il fournit de l'acide parabromobenzoïque fusible à 245°. La portion du toluène bromé restée liquide est refroidie pendant quelques heures à —21° et décantée de quelques cristaux de la modification solide. On le soumet ensuite à un grand nombre de rectifications, et l'on recueille les portions qui passent vers 183° (toute la colonne mercurielle dans la vapeur). Les auteurs sont parvenus à le purifier entièrement en mettant à profit la propriété du métabromotoluène de ne s'attaquer que très-difficilement par les oxydants, tandis que le parabromotoluène s'oxyde relativement assez facilement. On fait bouillir pendant dix heures, dans un appareil à reflux, 160 gr. du produit liquide avec 160 gr. de peroxyde de manganèse et 160 gr. d'acide sulfurique, en ajoutant assez d'acide acétique cristallisable pour maintenir le mélange liquide. Au bout de ce temps, on distille la portion non oxydée au moyen d'un courant de vapeur d'eau, et l'on répète, sur la partie qui passe, trois fois la même opération. Dans cette oxydation, on perd beaucoup de matière, car une partie du toluène bromé liquide s'oxyde en même temps.

Le métabromotoluène rectifié encore plusieurs fois bout entre 181 et 182° et reste liquide à —24°. Le sodium ne l'attaque presque pas.

L'acide obtenu dans les oxydations fond entre 246 et 248° et est formé exclusivement d'acide parabromobenzoïque. Le toluène bromé liquide, dans ces conditions, ne donne pas d'acide, mais s'oxyde complétement avec dégagement d'acide carbonique et formation d'une résine.

Acides sulfoconjugués du parabromotoluène. — Le toluène bromé solide a été dissous vers 80° dans 3 fois son volume d'acide sulfurique fumant; la solution a été étendue d'eau et saturée par du carbonate de baryum. Les auteurs ont obtenu ainsi deux sels barytiques, qu'ils ont séparés par cristallisations fractionnées. Les sels de la série α, décrite dans un mémoire précédent, ne se forment pas.

Série α (nommée antérieurement série γ). — *Sel de baryum:* $(C^6H^3.CH^3.Br.SO^3)^2Ba+7H^2O$. — Belles aiguilles longues bien formées, qui ne deviennent pas opaques lorsqu'elles restent dans l'eau mère ou qu'on les expose à la lumière, comme on l'avait indiqué.

Sel de plomb: $(C^7H^6Br.SO^3)^2Pb+3H^2O$. — Obtenu par saturation de l'acide libre au moyen du carbonate de plomb, il est en longues aiguilles; par l'évaporation lente de sa solution concentrée, il se

dépose en tablettes rhombiques jaune clair, qui, par leur juxtaposition, forment de longues chaînes dans le liquide. A l'air sec les cristaux ne perdent pas leur brillant.

Sel de strontium : $(C^7H^6Br.SO^3)^2Sr+7H^2O$. — Est en petites pyramides quadrangulaires irrégulières.

α-parabromocrésylsulfamide : $C^7H^6BrSO^2.AzH^2$. — On traite l'acide libre par le perchlorure de phosphore qui le transforme en chlorure parabromocrésylsulfureux, et l'on ajoute au produit de la réaction, sans séparer l'oxychlorure de phosphore formé, de petits morceaux de carbonate d'ammonium et ensuite de l'ammoniaque aqueuse. La solution laisse déposer au bout de douze heures l'amide sous forme d'aiguilles réunies en barbes de plume. Cristallisée de nouveau dans l'eau, elle est en longues aiguilles incolores et soyeuses. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante, l'alcool et l'éther la dissolvent aisément. Point de fusion : 151-152°.

Série β. — β-parabromocrésylsulfite de baryum :

$$(C^7H^6Br.SO^3)^2Ba+H^2O.$$

Ce sel se présente sous différentes formes : par l'évaporation lente de sa solution, il se dépose en cristaux durs, qui paraissent composés de tables rhombiques épaisses groupées en rosettes. Les solutions chaudes et saturées laissent précipiter une poudre d'une apparence amorphe ; lorsqu'on dissout cette poudre dans une plus grande quantité d'eau, on obtient par le refroidissement des lamelles rhombiques très-grandes, flexibles et d'un brillant argentin. 1 partie de sel se dissout dans 186 parties d'eau à 8°.

Sel de calcium : $(C^7H^6Br.SO^3)^2Pb+4H^2O$. — Il cristallise de sa solution concentrée en lamelles brillantes triangulaires, dont les pointes sont tronquées. Dans l'air sec, il perd une partie de son eau et devient mat.

Sel de plomb : $(C^7H^6Br.SO^3)^2Ca+3H^2O$. — Il se dépose de sa solution très-concentrée sous la forme d'aiguilles soyeuses groupées en étoiles. A l'air, le sel perd de l'eau et devient mat.

β-parabromocrésylsulfamide : $C^7H^6BrSO^2.AzH^2$. — On la prépare comme la modification α; elle est en longues aiguilles fines et brillantes, fusibles entre 166 et 167°.

Les auteurs ont obtenu une fois un sel barytique anhydre, dont l'aspect était le même que celui du sel β; de plus, les sels de calcium et de plomb préparés au moyen de ce sel renferment la même quantité d'eau de cristallisation que les sels de l'acide β, et la sulfamide cor-

respondante fond également entre 166 et 167°. Il est donc probable que les deux sels sont identiques et que le sel de baryum, dans des circonstances non encore déterminées, peut cristalliser sans eau.

ACIDES SULFOCONJUGUÉS DU MÉTABROMOTOLUÈNE. — Le toluène bromé liquide, transformé en acide sulfoconjugué comme il a été indiqué plus haut pour le toluène bromé solide, ne fournit qu'un *seul* acide $C^7H^6Br.SO^3H$.

Métabromocrésylsulfite de baryum : $(C^7H^6Br.SO^3)^2Ba+2H^2O$. — Lamelles allongées brillantes, solubles à 17° dans 253 parties d'eau.

Sel de calcium : $(C^7H^6Br.SO^3)^2Ca$. — On le prépare avec l'acide libre et le spath calcaire. Sa solution aqueuse très-concentrée laisse déposer des lamelles brillantes rhombiques, dont deux pointes sont tronquées, ce qui donne aux cristaux une apparence hexagonale. Il est anhydre et reste transparent à 185°.

Sel de plomb : $(C^7H^6Br.SO^3)^2Pb+2H^2O$. — Cristaux lamellaires allongés réunis en faisceaux, beaucoup plus solubles que le sel de baryum.

Sel de potassium : $C^7H^6Br.SO^3.K+\frac{1}{2}H^2O$. — Il constitue des aiguilles courtes et épaisses, réunies en groupes, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de sodium* $C^7H^6Br.SO^3.Na+\frac{1}{2}H^2O$ cristallise en belles tables volumineuses rhombiques à sommets tronqués.

OXYDATION DE L'ACIDE MÉTABROMOCRÉSYLSUFUREUX. — L'acide provenant de 20 gr. de sel de baryum est chauffé pendant douze jours dans un appareil à reflux avec 20 gr. de bichromate de potassium, 10 gr. d'acide sulfurique et 40 gr. d'eau. Une partie de l'acide se détruit complétement dans cette oxydation, et, comme les auteurs s'en sont assurés, il se forme les acides carbonique et acétique. Le liquide vert provenant de l'oxydation est évaporé au bain-marie, bouilli avec du carbonate de baryum et filtré. Par évaporation de la solution, on obtient d'abord des cristaux de métabromocrésylsulfite de potassium ; on les sépare et l'on précipite par l'alcool la solution évaporée de nouveau. Finalement on concentre fortement et on abandonne le résidu dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique. Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux du sel de potassium de l'acide *métabromosulfobenzoïque*, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau.

Sel de potassium acide : $C^6H^3Br.SO^3K.CO^2H+\frac{1}{2}H^2O$. — Lamelles ressemblant à la naphtaline, très-solubles, qui se groupent sous forme d'éventail dans le liquide.

Sel de baryum neutre : $C^6H^3Br\left\{\begin{matrix}SO^3\\CO^2\end{matrix}\right\}Ba+2H^2O$. — On décompose le sel potassique par l'acide sulfurique, et l'on épuise le produit par l'alcool éthéré. Celui-ci dissout l'acide libre qu'on fait bouillir avec du carbonate de baryum. Le sel barytique ne se sépare qu'au bout de plusieurs semaines sous forme d'écailles de sa solution aqueuse très-concentrée. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse jusqu'à formation d'un trouble, et qu'on superpose sur le liquide une couche d'alcool, on obtient le sel en aiguilles fines réunies en faisceaux, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Dans l'air sec, il perd une partie de son eau.

Sel de calcium neutre. — Aiguilles soyeuses extrêmement solubles.

Sel de plomb neutre : $C^6H^3Br\left\{\begin{matrix}SO^3\\CO^2\end{matrix}\right\}Pb+2H^2O$. — Petites aiguilles brillantes.

Afin de voir si la chaleur fait subir un changement moléculaire à l'acide β-parabromocrésylsulfureux, les auteurs ont chauffé cet acide pendant six heures à 185°. L'acide ainsi chauffé a donné avec la baryte un sel identique au sel primitif, et l'amide correspondante possédait également les mêmes propriétés que la β-parabromocrésylsulfamide. Comme les auteurs ont employé dans la préparation des acides sulfoconjugués une température inférieure à 100°, il n'est pas probable qu'il y ait eu des changements moléculaires.

Il ressort donc du travail des auteurs que le toluène bromé renferme bien deux isomères, que la modification solide donne deux acides sulfoconjugués, et que le toluène bromé liquide n'en donne qu'un. Ces trois acides sulfoconjugués diffèrent des trois acides que M. Wroblewsky a obtenus en combinant de l'orthobromotoluène à l'acide sulfurique. (Voy. ce recueil, t. xv, p. 246.)

Sur les nitronaphtalines, par M. A. A. de AGUIAR (1).

L'action de l'acide nitrique sur la naphtaline donne naissance à 7 dérivés nitrés bien caractérisés, la *mononitronaphtaline*, les *dinitronaphtalines* α et β, les *tri-* et les *tétranitronaphtalines*. L'acide acétique cristallisable est en général leur meilleur agent de séparation.

Mononitronaphtaline. — On ajoute de l'acide nitrique ordinaire à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 370. — 1872, n° 8.

une solution acétique de naphtaline, en faisant bouillir finalement pendant une demi-heure. Il ne se dégage pas de vapeurs nitreuses et la nitronaphtaline cristallise par le refroidissement. On la fait recristalliser dans l'alcool. Si l'on opère en grand, on peut distiller le tout à 120°; l'acide qui distille peut servir à une nouvelle opération. Le résidu se sépare en deux couches : l'inférieure est de la nitronaphtaline fondue, la supérieure renferme principalement les acides en excès.

La nitronaphtaline cristallise dans l'alcool en beaux prismes jaune de soufre, doués d'une odeur particulière, fusibles à 61°.

Dinitronaphtaline. — Ses deux modifications s'obtiennent par l'action prolongée de l'acide nitrique fumant (500 grammes) sur la naphtaline (150-160 grammes). On fait bouillir quelques heures, on laisse refroidir, on décante, on lave à l'eau et on sèche au bain-marie. La liqueur nitrique décantée peut servir à une autre opération. L'auteur a pu en séparer un composé cristallin dont il a entrepris l'étude. Il a obtenu en outre à plusieurs reprises dans la purification de la dinitronaphtaline un autre produit qu'il pense être une troisième modification de ce dérivé.

Pour séparer les dérivés α et β, on dissout la dinitronaphtaline dans l'acide acétique cristallisable bouillant (500 grammes pour la quantité indiquée). On décante pour séparer la dinitronaphtaline α non dissoute, que l'on traite plusieurs fois de la même manière. Quant au liquide décanté, il renferme la modification β, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique. La séparation est plus difficile lorsque le produit contient de la trinitronaphtaline dont la solubilité se rapproche beaucoup de celle de la dinitronaphtaline β. Cette dernière fond à 170°. La modification α cristallise en aiguilles hexagonales fusibles à 216°.

Trinitronaphtaline. — Laurent en a décrit une modification (β). L'auteur en a obtenu une seconde (α), fusible à 122°, très-soluble dans la plupart des véhicules, cristallisée dans le système monoclinique. On obtient le plus facilement ces modifications en partant des dinitronaphtalines α et β, qu'on traite à 120-130° par de l'acide nitrique. Avec la modification α, la transformation est complète après quelques heures, et la trinitronaphtaline cristallise quelquefois par le refroidissement. On précipite la solution acide par l'eau et l'on fait recristalliser de préférence dans le chloroforme, qui ne dissout que peu la modification α. La trinitronaphtaline α se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune, à 180°.

A 200° la coloration devient rouge, et si l'on chauffe à 250° l'eau ne sépare pas de trinitronaphtaline de la solution; mais, si l'on fait bouillir, il se précipite un corps brun et la solution reste rouge.

Tétranitronaphtaline. — La modification α, qui n'a pas encore été décrite, s'obtient en prolongeant pendant deux jours l'action de l'acide nitrique sur la dinitronaphtaline α. Elle est presque insoluble dans l'alcool et s'en dépose par le refroidissement sous la forme d'une poudre presque amorphe. Elle cristallise dans le chloroforme en agrégations jaunes, très-dures, fusibles à 259° et se concrétant à 225°. La forme cristalline appartient au système prismatique; elle est généralement en pyramides quadrangulaires.

La tétranitronaphtaline α détone par la chaleur, sans laisser un résidu notable. La potasse et l'ammoniaque colorent sa solution ammoniacale en rouge.

La β-dinitronaphtaline, traitée par l'acide nitrique fumant, donne différents produits nitrés. Le premier est la β-trinitronaphtaline de Laurent, puis de la tétranitronaphtaline β déjà décrite.

La β-trinitronaphtaline fond à 200° et se dépose de l'alcool et du chloroforme en très-petits cristaux. L'acide acétique la dissout et l'abandonne en petits faisceaux.

Synthèse du carbazol, par M. C. GRAEBE (1).

MM. Braun et Greiff (2) ont annoncé qu'ils ont rencontré le carbazol dans les produits de la distillation de l'aniline avec la chaux. Les faits suivants expliquent cette production. Dans l'espoir d'obtenir l'acridine ou le carbazol, l'auteur a fait passer de la vapeur d'aniline à travers un tube de porcelaine porté au rouge. Il se produit en abondance de l'hydrogène et de l'ammoniaque, ainsi que du cyanure d'ammonium.

Le produit distillé fournit après lavage à l'acide chlorhydrique, traitement à l'alcool et sublimation, de beaux cristaux de carbazol. Le rendement fut toujours très-faible. Il ne s'augmenta pas après qu'on eut rempli de chaux le tube de porcelaine; celle-ci est donc sans influence. La formation du carbazol a lieu d'après l'équation

$$2C^6H^7Az = C^{12}H^9Az + H^2 + AzH^3.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 376. — 1872, n° 8.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 456.



Le carbazol est en conséquence de la *diphénylimide* :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \Big> AzH.$$

Cette manière de voir a conduit l'auteur à une synthèse du carbazol. On voit que la formule précédente diffère de la diphénylamine par H^2 en moins. Il était à prévoir qu'elle fournirait de même du carbazol. C'est ce qui a lieu en effet, et plus facilement qu'avec l'aniline, car il a suffi de 10 gr. de diphénylamine pour pouvoir caractériser le carbazol, ainsi que ses combinaisons, et pour l'analyser.

On arrivera sans doute au même résultat avec d'autres dérivés diphényliques, notamment la benzidine.

L'auteur annonce qu'il étudie l'action du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique sur le carbazol, et qu'il a obtenu un composé qui ne peut être que le monacétylcarbazol. Ces expériences ont pour but de justifier l'interprétation ci-dessus de la constitution du carbazol.

Oxydation de l'amide de l'acide paracrésylsulfureux, par M. Ira. REMSEN (1).

Traitée par le bichromate et l'acide sulfurique, cette amide fournit un acide bien caractérisé :

$$C^6H^4 \begin{cases} SO^2AzH^2 \\ COOH, \end{cases}$$

l'*acide parasulfaminebenzoïque*, dont l'auteur se propose de poursuivre l'étude.

Recherches sur la codéine et sur la morphine, par M. C. R. A. WRIGHT (2).

Action de l'acide iodhydrique sur la morphine en présence du phosphore. — Quand on dissout de la morphine dans de l'acide iodhydrique, il se sépare de l'iode qui se dissout de nouveau par l'addition de phosphore. Quelle que soit la température à laquelle la réaction ait eu lieu, on obtient toujours la combinaison

$$C^{68}H^{82}I^2Az^4O^{10},4HI, \quad \text{soit} \quad 4C^{17}H^{21}AzO^3 + 6HI - 2H^2O,$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 379. — 1872, n° 8.
(2) *Chemical News*, t. xxv, p. 162, 185 et 193.



identique avec celle qui dérive de la codéine. Bouillie avec 300 fois son poids d'eau, elle donne l'iodhydrate

$$C^{68}H^{81}IAz^4O^{10},4HI.$$

Si l'on prolonge l'ébullition, il se sépare encore de l'acide iodhydrique et l'on obtient un iodhydrate

$$C^{136}H^{161}IAz^8O^{20},8HI,$$

ou un mélange à équivalents égaux de

$$C^{68}H^{81}IAz^4O^{10},4HI \quad \text{et de} \quad C^{68}H^{80}Az^4O^{10},4HI.$$

L'auteur entre dans quelques considérations pour appuyer la première de ces formules, ce qui aurait pour conséquence d'obliger à doubler la formule de la morphine et de la codéine.

L'action des divers hydracides sur ces alcaloïdes n'est pas la même. L'acide chlorhydrique fournit des produits non polymérisés, résultant d'une élimination d'eau ou d'une substitution de Cl à OH ou de H à CH^3. L'acide iodhydrique ne fournit que des dérivés polymérisés, et l'acide bromhydrique forme les uns et les autres. Avec la codéine et l'acide chlorhydrique, il se forme de l'apomorphine, tandis que l'acide bromhydrique la transforme en désoxymorphine (déshydratation et fixation de H^2). Avec l'acide iodhydrique, la fixation d'hydrogène est plus considérable.

La codéine paraît être une espèce d'éther méthylique de la morphine. Ces alcaloïdes ont pour constitution probable

$$C^{17}H^{17}AzO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OCH^3\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad C^{17}H^{17}AzO^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH.\end{matrix}\right.$$

L'un et l'autre fournissent la même apomorphine.

Polymères de la codéine. — Leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que leurs effets physiologiques, sont les mêmes que pour la codéine elle-même. Ces polymères, résultant de l'action de l'acide iodhydrique, sont les suivants :

Monocodéine	$C^{36}H^{42}Az^2O^6$
Dicodéine	$C^{72}H^{84}Az^4O^{12}$
Tricodéine	$C^{108}H^{126}Az^6O^{18}$
Tétracodéine	$C^{144}H^{168}Az^8O^{24}$.

Nous renvoyons le lecteur au mémoire original pour la séparation de ces polymères, et nous nous contenterons de reproduire le tableau suivant, dressé par l'auteur lui-même, et qui résume les propriétés et les réactions de ces composés complexes :

RÉACTIF, ETC.	CODÉINE.	DICODÉINE.	TRICODÉINE.	TÉTRACODÉINE.
Alcool.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.
Éther.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Insoluble.
Caractères de la base.	Cristallisable ; inaltérable à l'air.	Amorphe ; inaltérable à l'air.	Amorphe ; très-oxydable à l'état humide.	Amorphe ; très-oxydable à l'état humide.
Chlorhydrate.	Cristallisable avec $2H^2O$, qu'il ne perd pas à 100°.	Cristallise avec $3H^2O$, qu'il perd à 100°.	Non cristallisable ; très-déliquescent.	Non cristallisable ; déliquescent.
Chlorure ferrique.	Rien.	Rien.	Se colore à la longue en rouge pourpre.	Coloration immédiate d'un rouge pourpre.
Acide azotique.	Orange clair.	Orange clair.	Rouge de sang.	Rouge de sang.
Bichromate de potasse et acide sulfurique.	Rien.	Rien.	Rouge passager.	Rouge passager.
Carbonate de soude.	Précipité devenant peu à peu cristallin.	Précipité amorphe, soluble dans un excès de carbonate.	Comme la dicodéine.	Comme la dicodéine.
Potasse caustique.	Précipité oléagineux dans la solution concentrée du chlorhydrate, devenant cristallin par le repos ; insoluble dans un excès.	Précipité oléagineux, incristallisable. Si la solution est étendue, précipité amorphe soluble dans un grand excès de potasse.	Idem.	Idem.
Action de HCl non poussée à l'extrême.	Produit contenant Cl pour C^{24} ; puis Cl^2 pour C^{36}.	Produit contenant Cl pour C^{72}.	Élimination de H^2O pour C^{18}. Le produit n'est pas chloré.	Rien.
Acide iodhydrique, en présence du phosphore. Action non poussée à l'extrême.	Polymérisation avec séparation de CH^3 pour C^{18}, et fixation de H^3 pour C^{17}.	Polymérisation avec séparation de CH^3 pour C^{18}, et fixation de H pour C^{17}.	—	Élimination de CH^3 pour C^{18} et substitution de I à OH, mais non fixation d'hydrogène. Le produit dérive de $(C^{17}H^{19}AzO^3)^8$.
Acide sulfurique.	Polymérisations successives	Formation de tétracodéine.	—	Rien. Probablement déshydratation et oxydation par une action prolongée.
Formule déduite des réactions.	$C^{36}H^{42}Az^2O^6$.	$C^{72}H^{84}Az^4O^{12}$.	$C^{108}H^{126}Az^6O^{18}$.	$C^{144}H^{168}Az^8O^{24}$.
Action physiologique de 0gr,1 de chlorhydrate, en injection sous-cutanée.	Vive sensibilité et congestion cérébrale. Dilatation de la pupille. Pas de diarrhée ni de nausées.	Ni sensibilité ni congestion. Dilatation de la pupile. Vomissements.	Sensibilité peu marquée. Vomissements dans certains cas ; d'autres fois salivation et selles.	Pas de sensibilité. Vomissements, salivation ou diarrhée, dans quelques cas. Forte dépression.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur la densité et le coefficient de dilatation des huiles, par M. STILLWELL (1).

Dans l'essai des huiles, on a l'habitude de déterminer leur densité en pesant un volume déterminé d'huile et de rapporter cette densité à celle de l'eau à 15°. Mais cette densité varie beaucoup avec la température, et il faut tenir compte du coefficient de dilatation. L'auteur l'a déterminé avec soin et a trouvé pour l'huile d'olive vierge le nombre 0,00063 pour 1° centigr. Pour prendre la densité d'une huile, il faut opérer à une température aussi voisine que possible de 15° et faire ensuite la petite correction relative à la dilatation. Voici la densité des principales huiles, à 15° :

Blanc de baleine.........	0,8815	Huile de morue (Labrador)	0,9237
Élaïne..................	0,9011	— de pavot.............	0,9245
Huile de palme..........	0,9046	— de phoque naturelle...	0,9246
Suif....................	0,9137	— de coco..............	0,9250
Huile de pied de bœuf....	0,9142	— de baleine naturelle...	0,9254
— colza blanche.........	0,9144	— — blanchie...	0,9258
— olive jaune verdâtre...	0,9144	— de foie de morue pure.	0,9270
— noisette..............	0,9154	— de phoque exprimée...	0,9286
— olive vierge, pâle.....	0,9163	— de coton blanche......	0,9288
— colza jaune foncé.....	0,9168	Menhaden...............	0,9292
— olive foncée..........	0,9199	Huile de lin brute........	0,9299
Saindoux................	0,9175	Porgy..................	0,9332
Huile de loup marin......	0,9199	Huile de lin bouillie......	0,9411
— de morue............	0,9205	— de castor exprimée à froid.................	0,9667
— de coton brute........	0,9224		
— — raffinée (jaune)	0,9230	— de résine............	0,9887

Puddlage mécanique, par M. DANKS (2).

Ce four comprend, comme tous les fours à puddler, une chauffe qui a la disposition ordinaire d'un foyer soufflé au-dessous de la grille et est terminé par un seuil ou autel; un laboratoire formé par un cylindre tournant sur son axe, reposant sur des galets et terminé à ses deux extrémités par des cônes aplatis, bien ajustés,

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 148.
(2) *Société des ingénieurs civils.*

par lesquels il est raccordé avec le reste du four; enfin un carneau composé d'une pièce à angle droit, amovible, qui force les gaz chauds à tourner brusquement sur les côtés pour se rendre à la cheminée. L'autel, le carneau amovible et une enveloppe qui entoure de très-près le cylindre sans le toucher, sont sans cesse refroidis par des tuyaux qui les parcourent et où passe un courant d'eau ou de gaz. Le cylindre tournant porte, à l'intérieur, des nervures saillantes dirigées suivant des plans diamétraux et formant des vides en forme de voussoirs : elles servent à retenir le garnissage du laboratoire et à le refroidir par suite de la conductibilité du métal.

Le garnissage se compose de deux parties distinctes. Du côté de la cheminée, il est formé d'un mélange de minerai de fer non siliceux et de chaux, le tout pulvérisé; on l'applique à froid, et il fait prise assez vite. Pour la sole, le garnissage se fait en premier lieu avec ce mélange pulvérisé qui est chauffé à mesure de la pose, il forme ainsi une glaçure uniforme. On ajoute alors du même mélange concassé et on remplit les intervalles entre les nervures en chauffant et en faisant tourner le four; ces matières s'agglomèrent et produisent une couche raboteuse, dure, de matières oxydantes, qui présente une grande surface à la fonte pendant le travail du four. Ce garnissage peut supporter huit à dix charges sans être refait; il exige douze heures environ.

La fonte peut être introduite soit à l'état solide, soit préférablement fondue, mélangée avec une certaine quantité de scories riches par le carneau (la charge est de 300 kilogr. environ). La flamme, passant par-dessus l'autel, couvre la surface du bain et sort par le carneau et la cheminée. On fait tourner le cylindre pendant cinq à dix minutes à raison d'un tour ou deux par minute, puis on arrête jusqu'à ce que la scorie soit entièrement liquéfiée; on la fait écouler par un orifice spécial en laissant à nu le métal qui est devenu pâteux ; on met de nouveau le four en mouvement à raison de six à huit tours par minute pendant dix minutes. Pendant ce temps, le fer pur se forme et s'agglomère, et il reste dans le four une grosse boule que l'on extrait par l'ouverture que produit l'enlèvement du carneau mobile : cette boule est ensuite cinglée dans un appareil spécial imaginé par M. Danks. Douze fours de ce modèle correspondent à cinquante fours à puddler ordinaires.

Sur le puddlage de Danks, par M. P. TUNNER (1).

Le four tournant de Danks permet non-seulement un puddlage plus rapide, plus complet et plus économique que l'ancien procédé de puddlage, mais il permet également la séparation plus complète du phosphore, l'élément qui précisément est le plus grand obstacle dans le procédé Bessemer. Cette élimination plus complète du phosphore tient, d'après l'auteur, à ce que l'on charge le four avec des minerais de fer plus riches et plus purs. Pour une charge de 300 kilog. de fonte, on retire du four tournant 325 à 335 kilog. de fer puddlé; il faut donc que les minerais ajoutés pour l'opération aient apporté au moins 40 à 50 kilog. de fer. Suivant les indications de M. Danks, le minerai de fer ajouté doit céder environ la moitié du fer qu'il contient. Il s'ensuit que pour chaque charge il passe environ 50 kilog. de fer du minerai dans la scorie, et comme le minerai ajouté doit être pauvre en silice et que le puddlage de la fonte en fournit également fort peu, les scories produites sont très-basiques et très-riches en fer. Le phosphore qui se sépare ne peut que passer dans la scorie à l'état de phosphate de fer, après avoir agi comme réducteur.

Note sur la théorie de l'affinage de la fonte, par M. LE CHATELIER (2).

Les progrès les plus récents apportés à la fabrication du fer et de l'acier ont montré que l'agent principal de l'affinage de la fonte est l'oxyde de fer, soit produit par l'oxydation même du métal, soit introduit dans l'opération comme réactif sous forme de silicate ou sous forme de minerai.

Dans le *puddlage bouillant*, la sole du four est disposée en un bassin, lequel est constitué au moyen de plaques de fonte refroidies extérieurement et garnies intérieurement de matières ferrugineuses riches en fer (battitures, scories, etc.).

La fonte à affiner, placée sur cette sole, se ramollit au point de s'égrener sous le choc du ringard et se liquéfie. Elle s'oxyde en partie jusqu'à ce que toute la masse à base d'oxyde de fer soit elle-même fondue et la recouvre d'une couche liquide protectrice.

Pendant cette période, le carbone ne se brûle que peu ou point :

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 527. — 1872, n° 21.
(2) *Annales de Chimie et Physique* [4], t. XXVI, p. 75. — Mai 1872.

une partie du fer, du manganèse et du silicium s'oxyde avant que la décarburation commence. La décarburation par l'oxyde de carbone ne commence même que lorsque le métal est complétement soustrait à l'action de l'air par une couche de scories liquéfiées.

Le raffinage pour acier de M. Siemens, par la réaction du minerai de fer sur la fonte, montre encore mieux comment les choses se passent. Dans un four à gaz à chaleur régénérée, on fond ou l'on apporte liquides 5000 kilog. de fonte. On projette à plusieurs reprises sur le bain environ 1000 kilog. de minerai riche et fusible. L'affinage se fait, jusqu'à décarburation complète, par l'action de l'oxyde de fer fondu, plus ou moins silicaté, sans qu'il soit besoin de brasser le bain.

Cette interprétation avait déjà été donnée par M. Chevreul en 1819, puis par Kane, ainsi que l'établit l'auteur par diverses citations.

Rapport sur l'industrie du nickelage et sur l'introduction en France de cette industrie par M. Gaiffe, par M. LAMY (Extrait) (1).

Parmi les métaux que leur rareté ou leur nouveauté n'avait pas permis encore d'utiliser directement dans l'industrie, on peut citer le nickel. Bien que sa découverte remonte à plus d'un siècle, ce métal, à cause de son prix élevé, n'a été employé, jusque dans ces dernières années, que pour former des alliages, dont les principaux sont connus sous les noms de *maillechort*, d'*argentan* et d'*alfénide*. Cependant sa belle couleur blanche, semblable à celle du platine (2), sa dureté, sa ténacité, supérieures à celles du fer, et son inaltérabilité très-grande, relativement à celle de ce dernier, constituent un ensemble de qualités précieuses qu'il était désirable de voir utilisées directement dans l'industrie et les arts. Les travaux de divers savants, notamment de MM. Becquerel, Bœttger et Jacobi ont démontré, il y a déjà trente ans, la possibilité de mettre à profit ces importantes propriétés, comme on l'a fait pour la couleur et l'inaltérabilité de l'or et de l'argent, en recouvrant par voie électro-chimique certains métaux usuels d'une couche continue et adhérente de nickel. Dès 1841, de Ruolz avait breveté le nickelage en même temps que d'autres dépôts métalliques; mais les procé-

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement.* Avril 1872, p. 763.
(2) Avec reflets jaunâtres, tandis que le platine a des reflets bleuâtres.

dés, qui reçurent un commencement d'exécution dans l'usine de MM. Christofle et Cie, furent abandonnés par suite de diverses circonstances, et particulièrement à cause des soins que réclamaient alors la dorure et l'argenture. En réalité, c'est seulement depuis trois ans que le dépôt galvanique du nickel est entré définitivement dans le domaine de la pratique pour devenir une industrie courante.

Le nickelage a été créé aux État-Unis par M. Isaac Adams, de Boston, au commencement de l'année 1869. Son procédé a été introduit en France à la fin de 1869, par M. Gaiffe.

Jusqu'à ce jour, le dépôt galvanique de nickel s'applique surtout aux objets de sellerie, de serrurerie, d'arquebuserie, de chirurgie, et en général à tous les objets en fer facilement oxydables au contact des mains ou de l'air humides, ou en cuivre, non moins altérables quand ils sont exposés aux vapeurs salines de la mer.

Le sel de nickel employé pour former les bains électro-chimiques est le sulfate double de nickel et d'ammoniaque parfaitement neutre. Les dépôts s'effectuent facilement, sûrement, et tout le travail est fait dans des conditions d'économie qui semblent devoir assurer le succès de l'application nouvelle. En effet, le prix de revient du dépôt de 1 gr. de nickel, couvrant suffisamment 1 décimètre carré, n'est que de 10 centimes.

Sur le nickelage galvanique, par M. KEITH (1).

L'auteur recommande, pour obtenir un dépôt bien adhérent et flexible de nickel, principalement sur le fer et sur l'acier, d'ajouter au sel de nickel de l'acétate, du citrate ou du tartrate de potasse, de soude d'ammoniaque ou de magnésie, suivant la nature du sel nickelique double employé. Ainsi à 20 litres d'une solution de sulfate double de nickel et d'ammoniaque, marquant 70° B, on ajoute un litre de solution aqueuse de tartrate d'ammoniaque de même densité.

Sur un nouveau mode d'impression sur étoffes au moyen des précipitations métalliques, par M. E. VIAL (2).

Si l'on trempe dans une dissolution saline d'azotate d'argent un tissu quelconque de coton, de fil, de soie ou autre, et qu'après l'a-

(1) *Deutsche Industrie-Zeitung*, p. 58. — 1872.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1486.

voir essoré légèrement on applique par-dessus une pièce de monnaie ou mieux un cliché de zinc, de plomb ou de cuivre, on voit au même instant que le contact a lieu, et dans toutes les parties les plus fines, l'azotate aussitôt décomposé, l'argent immédiatement réduit et précipité sous forme d'une poudre noire représentant dans ses moindres détails l'image exactement fidèle, nette, indélébile et adhérente au tissu d'une manière si parfaite et avec une telle solidité qu'elle ne disparaît qu'avec lui. Cette impression se manifestant toutes les fois qu'il y a contact entre le sel et le cliché et quelles que soient d'ailleurs la finesse ou l'étendue du point de contact. Quant au dépôt, il se fait avec une telle intensité qu'il gagne de proche en proche jusqu'à traverser l'étoffe. Il suffit alors d'un simple lavage à l'eau pour enlever au tissu le sel non décomposé.

La durée du tirage peut être comparée à celle de la typographie; mais la taille-douce peut aussi s'imprimer de la sorte. Dans ce cas particulier, la pression du linge humide s'exerçant sur toute la planche, parties taillées ou non, on comprend que l'étoffe va devenir uniformément noire; on doit donc recourir à un artifice pour protéger la surface et n'imprimer que les tailles. La galvanoplastie offre un moyen facile de résoudre le problème : il faut tout simplement, dans les planches de cuivre, argenter la surface, car l'argent ne se précipite pas lui-même, et réserver les tailles; dans les planches d'acier, réserver au contraire la surface, car l'acier ne précipite pas l'argent, et cuivrer les tailles. Au tirage, le fond de la gravure qui est resté ou devenu cuivre précipitera le sel d'argent dans le tissu avec une exactitude et une solidité surprenantes. Il suffit d'une mince pellicule d'argent dans le premier cas ou de cuivre dans le second pour obtenir ce résultat.

La teinte de l'impression peut varier à volonté du gris le plus clair au noir le plus vif, suivant les proportions du sel d'argent et suivant les métaux qui servent à les précipiter. En général, elle est d'autant plus noire que le métal a plus d'affinité pour l'oxygène et qu'il s'éloigne le plus de l'argent dans l'ordre de la classification.

Les étoffes de coton, de fil, de soie, de laine, le papier, et en un mot tous les tissus que l'on peut imprégner, se prêtent à ce nouveau genre d'impression. Un léger apprêt de l'étoffe favorise l'opération; plus le tissu est fin ou serré, plus il est essoré sans être sec, et meilleurs sont les résultats : la soie donne les plus beaux.

Pour employer un terme de teinture, la couleur est *grand teint* et résiste à tous les lavages alcalins ou acides, et l'impression se fait avec une fidélité, une finesse et une pureté qui sont inconnues jusqu'à ce jour dans l'impression des tissus. La reproduction des monnaies présente en outre cette particularité remarquable, témoignage de la délicatesse extrême du procédé, que l'impression correspond par son modelé aux différentes parties en relief de la pièce suivant leur degré d'oxydation et de pression.

Fabrication de la tôle russe (1).

Le fer employé pour la fabrication de cette tôle est obtenu par l'affinage de la fonte provenant de l'oxyde magnétique, de la sphérosidérite ou de l'hématite rouge ou brune. L'affinage se fait soit au bois, soit dans des fours à puddler. On lamine la masse en barres de 5 pouces de large et de $\frac{1}{4}$ de pouce d'épaisseur. Le fer doit être plutôt grenu que fibreux, et doit contenir assez de carbone. Les machines consistent en deux laminoirs et en deux espèces de marteaux de fer forgé; chaque enclume est formée d'un bloc de fonte blanche. Les cylindres lamineurs doivent faire cinquante tours à la minute.

On façonne les barres précédentes en tables de 29 pouces carrés, ce qui nécessite douze à quinze passages au laminoir. On associe alors ces tables par paquets de trois, on chauffe ces paquets au rouge et on les passe environ dix fois au laminoir, après avoir nettoyé les surfaces avec un balai humide et avoir saupoudré du charbon entre chaque plaque. Les lames de tôle sont coupées en feuilles de 56 pouces de long sur 28 de large, dont on nettoie la surface avec du charbon de bouleau et de l'eau. Ces feuilles saupoudrées de charbon sont alors empilées au nombre de soixante-dix ou cent et soumises ainsi à une nouvelle chauffe en évitant l'accès de l'air par des bûches de bois dont on entoure les paquets. Après cinq à six heures de chauffe, à la température voulue, on retire les paquets avec des tenailles et on les porte sous le marteau. Après un martelage systématique les feuilles de tôle sont achevées, et il ne reste plus qu'à les empiler. Le prix total de revient est de 83 dollars par tonne, et la valeur varie sur le marché de Nijni-Nowgorod de 110 à 125 dollars (55 à 65 fr.).

(1) *Scientific Press*, XXIII, n° 26. — *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 351.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Synthèse de l'acide parabanique,
par **M. PONOMAREFF.**

Si l'on verse du trichlorure de phosphore dans un tube contenant un mélange d'urée et d'acide parabanique, la réaction commence déjà à la température ordinaire; elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de production d'acide chlorhydrique. Après le refroidissement, on obtient une masse solide, cristalline, qui se dissout facilement dans l'eau et qui cristallise en prismes minces, transparents, incolores. Ils ne se dissolvent pas dans l'alcool, et la solution aqueuse donne avec du nitrate d'argent un précipité insoluble dans l'eau, mais se dissolvant facilement dans un excès d'acide azotique. Ce corps paraît être l'acide parabanique. Les analyses du sel argentique s'accordent bien avec la formule $C^3Ag^2Az^2O^3$, qui exige 65,85 0/0 d'argent, tandis que j'en ai trouvé 65,68 0/0.

Mais les nombres de la détermination de l'hydrogène, du carbone et de l'azote ne sont pas conformes à ceux qu'exige la formule $C^3H^2N^2O^3$ de l'acide parabanique non hydraté; ils conduisent à l'une des deux formules :

$$C^3H^2Az^2O^3.2H^2O \quad \text{ou} \quad C^3H^2Az^2O^3.H^2O.$$

	Trouvé.	$C^3H^2Az^2O^3,2H^2O$
Azote	18,77	18,66
Carbone	23,80	24,00
Hydrogène...........	4,30	4,00

J'ai obtenu une fois pour l'azote le nombre 19,57, qui s'accorde le mieux avec la formule $C^3H^2Az^2O^3.H^2O$, qui exige 19,85 0/0 d'azote.

A 100°, il y a une diminution de poids, mais très-insuffisante; en 7 jours la diminution n'a été que de 5,20 0/0; ce corps semble se décomposer en partie au dessus de 100°. La perte pour H^2O devrait être de 13,6, et pour $2H^2O$ de 24 0/0.

J'ai cherché à résoudre cette question en titrant la solution d'a-

cide parabanique par une solution de nitrate d'argent titrée. Mais il est très-difficile d'observer la fin de la réaction, parce que le sel argentique est dissous en partie dans l'eau, et il est indispensable d'employer de l'acide chlorhydrique pour connaître la fin de la réaction. Néanmoins, les nombres que j'ai obtenus sont à peu près conformes à ceux qu'exige la formule $C^3H^2Az^2O^3.H^2O$.

Description d'un nouveau procédé quinimétrique,
par M. P. CARLES.

Après avoir établi par expérience que la plupart des procédés quinimétriques connus ne permettent guère d'obtenir tous les alcaloïdes et surtout toute la quinine des quinquinas à l'état de pureté; que la décoction entraîne toujours la matière colorante et altère les principes actifs; que la lixiviation donne des liqueurs étendues qui retiennent en dissolution une partie des alcaloïdes, etc., nous avons longtemps cherché à remédier à ces divers inconvénients et croyons y être arrivé par le procédé suivant :

Un échantillon moyen d'écorces est réduit en poudre demi-fine et passé au tamis de crin. On en prélève 20 gr. et on les mêle *intimement* dans un mortier avec 6 ou 8 gr. de chaux éteinte préalablement délayée dans 35 gr. d'eau, puis on dessèche à une douce chaleur. On écrase alors les grumeaux, on tasse assez fortement la poudre dans une allonge et on y verse lentement du chloroforme par affusions répétées. On bouche. Si l'on a bien opéré, 150 gr. environ de chloroforme suffisent (1). On déplace par l'eau celui qui adhère au marc et on reçoit la colature dans une capsule (2). Lorsque tout le chloroforme est écoulé, on porte la capsule au bain-marie. Le résidu solide est composé des alcaloïdes, mêlés à leur poids environ de matières céréo-résineuses; on sépare les premiers en reprenant à plusieurs fois ce résidu par l'acide sulfurique au dixième (10 à 12 centim. cubes suffisent). Cette dissolution, jetée sur un *très-petit* filtre mouillé, passe incolore; on la porte à l'ébul-

(1) On s'assurera, du reste, que l'écorce est épuisée, en recevant quelques gouttes de ce chloroforme dans une capsule et les faisant évaporer. Le résidu dissous dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et additionné successivement d'eau chlorée et d'ammoniaque, renseignera sur ce point.

(2) Dans le cas où on aurait intérêt à recueillir ce chloroforme, on pourrait le recevoir dans un matras ou ballon et distiller au bain-marie. Il faut éviter toutefois d'évaporer à siccité et verser dans une capsule l'extrait chloroformique encore liquide; lorsqu'il sera sec, il sera mieux de le malaxer au moyen d'un agitateur avec l'eau acidulée froide.

lition (1), et au moyen d'une pipette on y ajoute à ce moment assez d'ammoniaque, d'abord concentrée, puis étendue, pour lui conserver une réaction *à peine acide*. Toute la quinine cristallise alors à l'état de sulfate (2), et après refroidissement forme un gâteau solide. Il ne reste plus qu'à l'égoutter sur un petit filtre double sans plis, déplacer les eaux mères par quelques gouttes d'eau, l'exprimer, le sécher et le peser (3). Par suite d'une trop grande acidité laissée aux liqueurs, il peut arriver qu'une partie de la quinine soit restée en dissolution. Dans ce cas, nous ajoutons à ces eaux mères de l'ammoniaque en léger excès et retraitons comme ci-dessus les alcaloïdes ainsi précipités.

Les autres alcaloïdes restent en dissolution, on les sépare par précipitation, et on les pèse après dessiccation. L'éther lavé indiquera leur identité.

Ce procédé nous a toujours fourni les meilleurs résultats. Il est très-rapide, simple, car on obtient du premier coup toute la quinine à l'état de sulfate blanc, et les alcaloïdes complétement incolores; enfin il est rigoureux. Les chiffres suivants édifieront à cet égard, du moins pour la dernière partie de l'opération. Nous avons pris :

1° Sulfate de quinine pur, 0,60; cinchonine, 0,20; acide sulfurique au 1/10, 10 centim. cubes, et sur cette dissolution bouillante nous avons versé :

Ammoniaque concentrée, puis étendue, quantité suffisante pour arriver presque à la saturation, et nous avons obtenu :

Sulfate de quinine 0,59; Cinchonine 0,22.

2° Dans un autre essai :

Sulfate de quinine 0,50; Cinchonine 0,25; Acide S. au $\frac{1}{10}$ 10^{cc},

et nous avons retrouvé :

Sulfate de quinine 0,52; Cinchonine 0,17.

(1) Il sera plus commode, sinon aussi sûr, de maintenir la capsule à 100° sur un bain-marie.

(2) La facilité avec laquelle cristallise ce sulfate, son aspect et l'odeur toute particulière que dégage alors la solution, constituent des indices précieux pour établir déjà la valeur du quinquina essayé.

(3) Il est préférable de le dessécher complétement à 100°, et après l'avoir pesé en cet état, d'ajouter les 12 p. 0/0 d'eau qu'il a perdus dans cette opération. Il renferme alors 75 p. 0/0 de quinine.

Le tableau comparatif ci-dessous de nos expériences ne plaide pas moins en sa faveur.

Quinquina jaune A, poudre fine 20 gr., nous a donné p. 1000 :

1° Avec le procédé Rabourdin modifié (*Journal de pharmacie*, 1861), sulfate de quinine cristallisé très-coloré............	23,00
2° Avec le procédé Maitre, sulfate crist. un peu jaune..	22,30
3° Avec notre méthode, sulfate crist. incolore.........	26,55

Autre essai. Quinquina jaune B, avec la même dose :

1° Procédé Rabourdin, sulfate cristallisé très-coloré...	29,50
2° » Maitre » » » jaune...	26,75
3° Par notre méthode, sulfate cristallisé incolore.......	31,25

Avec des quinquinas d'espèces différentes, les résultats ont été semblables. Nous devons dire cependant que la séparation de la quinine à l'état de sulfate ne s'opère bien que lorsqu'elle est en proportion supérieure à la cinchonine, comme nous nous en sommes assurés synthétiquement. Ainsi aux résultats donnés plus haut, et dans lesquels le sulfate de quinine est en quantité double de la cinchonine, nous avons opposé le suivant :

Sulfate de quinine 0,40; Cinchonine 0,60; Acide au $\frac{1}{10}$ 10[cc].

Nous avons obtenu :

Sulfate de quinine 0,58 (mêlé de cinchonine); Cinchonine 0,48.

Il est toutefois possible de réparer cette erreur en faisant de nouveau cristalliser ce sulfate de quinine impur, qu'on reconnaîtra comme tel au moyen de l'éther et de l'ammoniaque.

D'autre part, on n'a pas à craindre, si l'excès d'acide est saturé suffisamment, de laisser du sulfate de quinine dans les eaux mères, car ce sel est complétement insoluble dans une dissolution de sulfate d'ammoniaque. Une expérience bien simple le prouve : on prend un peu de sulfate de quinine ordinaire et on l'agite une minute dans un tube aux 3/4 plein d'eau distillée froide. On filtre, et dans cette solution limpide on ajoute quelques cristaux de sulfate d'ammoniaque. Au bout de peu d'instants le liquide est pris en masse : si on l'agite et qu'on filtre, on ne retrouve pas trace de quinine dans la nouvelle liqueur. Tout le sulfate de quinine a cristallisé à l'état de *pureté*.

Mémoire sur les composés phosphoplatiniques,
par MM. SCHUTZENBERGER et FONTAINE (2e partie).

Éther méthylphosphoplatineux $Ph(CH^3O)^3PtCl^2$. — Le chlorure phosphoplatineux agit énergiquement sur l'alcool méthylique pur et absolu. Par l'évaporation du liquide, dans le vide, au-dessus de deux vases contenant l'un de l'acide sulfurique, et l'autre de la chaux, on obtient une masse cristalline, jaune, souillée par un peu de matière brune. Ce produit peut se purifier par des cristallisations répétées dans l'alcool, ou par solution dans la benzine cristallisable. Il se sépare par l'évaporation du dissolvant sous la forme de fines aiguilles jaune orangé, peu solubles dans l'eau pure, solubles dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, dans l'alcool, l'éther, la benzine; fusibles et décomposables par la chaleur.

Analyses :

1° Matière : 0,3975; Acide carbonique, 0,1335; Eau, 0,0915.
2° Matière : 0,504; Platine 0,254; Pyrophosphate de magnésie, 0,133.
3° Matière : 0,175; Chlorure d'argent, 0,1305.

			Calculé.	I	II	III
Ph........	31	.....	7,90	»	7,36	»
C^3.........	36	.....	9,18	9,18	»	»
H^9........	9	.....	2,29	2,56	»	»
O^3........	48	.....	»	»	»	»
Pt........	197	.....	50,25	»	50,3	»
Cl^2........	71	.....	18,11	»	»	18,36
	392	.....	100,00			

Éther éthylphosphoplatineux $Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$. — Le chlorure phosphoplatineux $PhCl^3PtCl^2$, mis en présence de l'alcool absolu, s'y dissout rapidement avec dégagement de chaleur et mise en liberté d'acide chlorhydrique. La solution peut être traitée de deux manières pour isoler l'éther formé d'après l'équation

$$PhCl^3PtCl^2 + 3(C^2H^5OH) = Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2 + 3ClH.$$

Comme l'éther est peu soluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, il ne se précipite pas par l'addition d'eau au mélange alcoolique; si l'on sature avec précaution l'acide libre au moyen du carbonate de soude, en ayant soin de ne pas en mettre en excès, il se sépare une masse cristalline jaune, facile à purifier par cristallisation dans l'alcool. Cependant il est plus avantageux et plus sûr de laisser le liquide alcoolique s'é-

vaporer spontanément dans une cloche au-dessus de deux vases contenant l'un de la chaux qui absorbe l'acide chlorhydrique et l'autre de l'acide sulfurique qui absorbe les vapeurs alcooliques. On obtient ainsi une abondante cristallisation. Les cristaux sont lavés à l'eau, redissous dans l'alcool ordinaire, et la solution fournit à l'évaporation lente de beaux prismes anorthiques, jaunes et très-volumineux, offrant le plus souvent sur une de leurs faces une apparence de trémie. Ces cristaux, séchés et redissous dans la benzine pure, donnent, après évaporation de la benzine, l'éther phosphoplatineux dans un grand état de pureté.

Analyses :

1° Matière : 0,6565; Ac. carbonique, 0,417; Eau, 221;
2° Matière : 1,185; Platine, 0,532; Pyrophosphate de magnésie, 0,303.
3° Matière : 1,070; Chlorure d'argent, 0,681.

		Calculé.	I	II	III
Ph........	31	7,4	»	7,19	»
C^8........	72	16,81	17,3	»	»
H^{15}........	15	3,45	3,57	»	»
O^3........	48	»	»	»	»
Pt........	197	45,39	»	44,9	»
Cl^2........	71	16,35	»	»	15,74
	434				

L'éther éthylphosphoplatineux fond vers 83° et se décompose à une température voisine de 180° avec dégagement d'un gaz. Ce gaz est en grande partie formé de chlorure d'éthyle, d'éthylène et d'acide chlorhydrique. Vers la fin de l'opération, la masse devient pâteuse et les produits gazeux contiennent du formène et de l'oxyde de carbone. Le résidu gris métallique renferme de l'acide phosphorique vitreux et du platine allié à du phosphore.

Il est probable que la décomposition est successive avec production d'un terme intermédiaire. On aurait d'abord

$$Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2 = Cl.C^2H^5 + PhO(C^2H^5O)^2PtCl;$$

puis

$$PhO(C^2H^5O)^2PtCl = ClH + 2C^2H^4 + PhHO^3 + Pt.$$

Le chlorure d'éthyle, l'éthylène, l'acide chlorhydrique, l'acide métaphosphorique et le platine sont en effet les termes principaux de cette réaction ; les autres n'apparaissent qu'en quantités faibles et évidemment comme produits de réactions secondaires. L'expérience a été répétée plusieurs fois sur des quantités de matière assez notables (15 à 20 gr.).

L'éther éthylphosphoplatineux, en solution alcoolique, fait double décomposition avec le nitrate d'argent. Il se précipite du chlorure d'argent. Le liquide filtré, évaporé dans le vide, laisse un sirop épais, jaune rougeâtre, transparent en couches minces, incristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et facilement décomposable par la chaleur avec production d'éther nitreux.

Ce nouveau corps paraît répondre à la formule

$$Ph(C^2H^5O)^3Pt(AzO^3)^2.$$

Il est à remarquer que dans cette double décomposition un équivalent de chlore se précipite immédiatement sous forme de chlorure d'argent, tandis que la séparation du second atome se fait plus lentement, pendant la concentration du liquide ; en même temps la réaction se complique par la séparation d'un peu d'argent métallique. Les analyses faites sur un produit sirupeux n'offrant aucun gage de pureté n'ont pu donner que des résultats approchés. Dans la première phase de la réaction, il se forme probablement un azotochlorure

$$Ph(C^2H^5O)^3PtCl(AzO^3).$$

Analyses :

1° Matière : 0,473 ; Azote, 21^{cc} ; T=15 H=752 ;
2° Matière : 0,499 ; Ac. carbonique, 0,2855 ; Eau, 0,168 ;
3° Matière : 0,473 ; Platine, 0,1945 ;
4° Matière : 1,222 ; Platine, 0,510.

			Calculé.	I	II	III	IV
Ph.....	31	.....	6,36	»	»	»	»
C^6.....	72	.....	14,78	»	15,60	»	»
H^{15}....	15	.....	3,08	»	3,74	»	»
O^9.....	144	.....	29,57	»	»	»	»
Pt.....	197	.....	40,45	»	»	41,1	41,70
Az^2....	28	.....	5,75	5,7	»	»	»
	487	.....	100,00				

Cette expérience tend à démontrer que dans l'éther éthylphosphoplatineux le chlore joue un rôle électro-négatif. On peut donc considérer cet éther comme le chlorure d'un radical complexe $Ph(C^2H^5O)^3Pt$.

Si l'on dirige de l'éthylène dans une solution alcoolique, éthérée ou benzinique de l'éther $Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$, le gaz est rapidement absorbé. Lorsque la réaction est terminée, il reste après l'évaporation du dissolvant un liquide huileux, jaune clair et transparent,

insoluble dans l'eau, plus lourd que l'eau, décomposable par la chaleur. Ce nouveau produit, formé par addition, répond à la formule

$$Ph(C^2H^5O)^3C^2H^4PtCl^2.Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2.$$

Analyses :

1° Matière : 0,659; Ac. carbonique, 0,4455; Eau, 0,2205;
2° Matière : 0,640; Platine, 0,280;
3° Matière : 0,575; Azotate d'argent à $\frac{1}{10}$; Équiv. par litre, 25cc.

			Calculé.	I	II	III
Ph^2	62	.....	6,91	»	»	»
C^{14}	168	.....	18,75	18,43	»	»
H^{34}	34	.....	3,79	3,71	»	»
O^6	96	.....	»	»	»	»
Pt^2	394	.....	43,9	»	43,751	»
Cl^4	142	.....	15,8	»	»	15,4
	896				»	

Ce composé, formé par addition, dégage de l'éthylène lorsqu'il est mis en présence du protochlorure de phosphore ou de l'ammoniaque caustique.

Une solution d'éther éthylphosphoreux dans l'éther anhydre ou dans la benzine absorbe lentement de l'oxyde de carbone. Par l'évaporation du dissolvant, il reste un liquide huileux, jaune clair, transparent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, dont la composition serait, d'après les dosages de chlore et de platine,

$$Ph(C^2H^5O)^3COPtCl^2.$$

Analyses :

1° Matière : 1,3445; Platine, 0,574;
2° Matière : 0,714; Azotate d'argent à $\frac{1}{10}$; Équiv. par litre, 30cc.

			Calculé.	I	II
Ph	31	.....	6,76	»	»
C^7	84	.....	18,18	»	»
H^{15}	15	.....	3,24	»	»
O^4	64	.....	»	»	»
Pt	197	.....	42,64	42,69	»
Cl^2	71	.....	15,36	»	14,91
	462				

En présence de l'eau, le composé se décompose peu à peu en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique, d'après l'équation probable

$$Ph(C^2H^5O)^3COPtCl^2 + H^2O = ClH + CO^2 + PhH(C^2H^5O)^3PtCl.$$

En effet, le résidu épais, visqueux, jaune ambré, lavé à l'eau et séché dans le vide, a donné :

Analyses :

1° Matière : 0,607; Ac. carbonique, 0,389; Eau, 0,2255;
2° Matière : 0,6765; Platine, 0,3395;
3° Matière : 0,400; Azotate d'argent à $\frac{1}{10}$; Équiv. par litre, 11^{cc};
4° Matière : 0,334; Chlorure d'argent, 0,140.

			Calculé.	I	II	III	IV
Ph...	31	.....	7,76	»	»	»	»
C^6....	72	.....	18,09	17,47	»	»	»
H^{16}...	16	.....	4,02	4,11	»	»	»
O^3...	48	.....	12,00	»	»	»	»
Pt...	197	.....	49,50	»	50,8	»	»
Cl....	35,5	.....	8,91	»	»	9,76	10,36
	399,5						

Si l'on ajoute à une molécule d'éther phosphoplatineux en solution dans la benzine pure, une molécule de protochlorure de phosphore, la combinaison s'effectue avec élévation de température, et l'on obtient un composé incolore ou jaune très-clair, solide et cristallisable, dont l'analyse n'a pas été effectuée, mais dont la composition est suffisamment établie par son mode de production et par les dérivés qu'il fournit.

Ce corps $PhCl^3.Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$, mis en présence de l'eau, a fourni de l'acide chlorhydrique et un éther acide

$$Ph(HO)^3Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2,$$

qui reste après l'évaporation dans le vide au-dessus d'un vase contenant de la chaux, sous la forme d'un liquide sirupeux jaune clair, soluble dans l'eau.

Analyses :

Matière : 0,547; Ac. carbonique, 0,259; Eau, 0,172.

	Calculé.	Trouvé.
Carbone	13,9	12,91
Hydrogène.........	3,48	3,49

Avec l'alcool éthylique absolu, le composé

$$PhCl^3Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2$$

donne de l'acide chlorhydrique et de l'éther phosphoplatinique $Ph^2(C^2H^5O)^6PtCl^2$. Avec l'alcool méthylique, il se dégage également de l'acide chlorhydrique, et il se produit un éther mixte

$$Ph^2(CH^3O)^3(C^2H^5O)^3PtCl^2,$$

que l'eau précipite sous la forme d'un liquide épais, incolore et transparent, non cristallisable.

Dérivés ammoniacaux de l'éther phosphoplatineux. — L'éther phosphoplatineux se dissout dans l'ammoniaque caustique avec élévation de température; on obtient un liquide incolore qui, évaporé dans le vide ou à une douce température, laisse déposer des cristaux incolores prismatiques, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces cristaux, exprimés entre des doubles de papier buvard et purifiés par une seconde cristallisation, correspondent à la formule

$$Ph(C^2H^5O)^2PtCl^2Az^2H^6,$$

et représentent le dichlorhydrate d'une diamine dont la formule serait

$$Az^2H^4.Ph(C^2H^5O)^2Pt.$$

On obtient plus facilement ce produit en dirigeant un courant de gaz ammoniac dans une solution d'éther phosphoplatineux dans la benzine cristallisable. L'ammoniaque est absorbée avec une élévation très-sensible de température, et au bout de peu de temps le liquide se prend en une masse cristalline, blanche, que l'on exprime et que l'on débarrasse de benzine dans un courant d'air sec et chaud, ou dans le vide.

Analyses :

1° Matière : 0,934; Ac. carbonique, 0,5095; Eau, 0,3535;
2° » 0,677; Ac. sulfurique normal à 1 équiv. par litre saturé par l'ammoniaque, dégagée par la chaux sodée .... 2,9 cc.
3° » 0,698; Idem........................ 2,8 »
4° » 0,925; Idem........................ 3,7 »
5° » 0,573; Azotate d'argent à 1 équiv. par litre. 22,5 »
6° » 0,541; Idem........................ 22,2 »
7° » 0,514; Platine, 0,215;
8° » 0,342; Id. 0,144.

		Calculé.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ph	31	»	»	»	»	»	»	»	»	»
C^6	72	15,3	14,87	»	»	»	»	»	»	»
H^{21}	21	4,49	4,20	»	»	»	»	»	»	»
O^3	48	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Az^2	28	5,98	»	5,9	5,61	5,70	»	»	»	»
Pt	197	42,0	»	»	»	»	»	»	41,8	42,11
Cl^2	71	15,1	»	»	»	»	13,93	14,56	»	»
	468									

Le chloroplatinate, obtenu en précipitant la solution de ce sel par le chlorure de platine, se présente sous la forme d'un précipité cristallin jaune clair, soluble dans l'eau chaude, et cristallisant par le refroidissement en prismes jaunes, peu solubles à froid.

Il a fourni à l'analyse :

1° Matière : 0,722; Platine, 0,3525;
2° » 1,0695; Platine, 0,516.

Calculé pour la formule $Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2Az^2H^6.PtCl^4$.		I	II
Pt..........	48,82	48,82	48,2

En saturant par le gaz ammoniac une solution d'éther phosphoplatineux dans l'alcool absolu, on voit le liquide jaune se décolorer et rester clair pendant quelques heures, puis déposer de beaux et volumineux cristaux, incolores, brillants et moins déliquescents que les premiers.

Ces cristaux, séchés dans le vide, ont donné à l'analyse :

1° Matière : 0,634; Ac. carbonique, 0,3495; Eau, 0,2805;
2° » 0,5505; Azotate d'argent à $\frac{1}{10}$ d'éq. par litre 21,9cc;
3° » 0,5075; Platine, 0,2105;
4° » 0,535; Platine du chloroplatinate d'amm. 0gr,299;
5° » 0,7585; Acide sulfurique normal à 1 équiv. par litre saturé par l'ammoniaque dégagée par la chaux sodée........................ 4,1 cc.
6° » 0,855; Idem...................... 4,5 »

Ces nombres conduisent à la formule

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^4.2ClH+Ph(C^2H^5O)^3AzH^3PtAz^2H^4 2ClH,$$

qui serait celle d'un sel double formé par l'union de 1 molécule du sel précédent et de 1 molécule du sel

$$Ph(C^2H^5O)^3AzH^3PtAz^2H^4.2ClH,$$

dans lequel AzH^3 jouerait le même rôle que CO et C^2H^4 ou $PhCl^3$ dans les composés décrits plus haut.

		Calculé.	I	II	III	IV	V	VI
Ph^2..........	62	»	»	»	»	»	»	»
C^{12}..........	144	15,11	15,03	»	»	»	»	»
H^{45}..........	45	4,71	4,90	»	»	»	»	»
O^6..........	96	»	»	»	»	»	»	»
Az^5..........	70	7,3	»	»	»	7,7	7,38	7,36
Pt^2..........	394	41,34	»	»	41,47	»	»	»
Cl^4..........	142	14,97	»	14,12	»	»	»	»
	953	100,00						

Le chloroplatinate jaune cristallin, qui se précipite par addition de chlorure de platine à une solution alcoolique ou aqueuse du sel précédent, a fourni :

Matière : 1,002; Platine, 0,483.

	Calculé pour la formule.	Trouvé.
Platine........................	48,3	48,10

Le sel double $Ph^2(C^2H^5O)^6AzH^3Pt^2Cl^4Az^4H^{12}$, ou bien encore la solution de l'éther phosphoplatineux dans l'ammoniaque caustique préalablement concentrée, solution qui contient le sel double en proportion dominante par rapport au sel

$$Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2Az^2H^6,$$

traités par une lessive de potasse caustique concentrée, donnent, avec dégagement d'éthylamine, un précipité, sous la forme d'une huile incolore, pesante ou d'une masse cristalline, suivant que l'on emploie de la potasse plus ou moins étendue ; l'huile pesante se change en masse cristalline sous l'influence d'une lessive très-concentrée de potasse, par simple déshydratation. Le produit ainsi obtenu est soluble dans l'eau pure et dans l'alcool, mais très-peu soluble dans une lessive concentrée de potasse, qui le précipite en huile ou en cristaux de sa solution aqueuse, suivant la concentration. Pour le purifier, on traite le précipité cristallin exprimé entre des doubles de papier buvard par de l'alcool absolu qui le dissout; l'excès de potasse qui entre également en solution est précipité dans la solution alcoolique par un courant d'acide carbonique; on filtre et on évapore à sec au bain-marie; on reprend une seconde fois par l'alcool absolu et on évapore le liquide filtré. Il reste après dessiccation une masse amorphe, incolore et transparente, soluble dans l'eau, que l'on peut faire cristalliser en ajoutant des morceaux de potasse caustique à la solution aqueuse.

Ce corps, séché à 100°, a donné à l'analyse les nombres suivants :

1°	Matière :	1,303;	Ac. carbonique, 0,635; Eau, 0,511;
2°	»	0,548;	Platine, 0,296;
3°	»	0,358;	Id. 0,197;
4°	»	0,349;	Ac. sulfurique à 1 équiv. par litre saturé par l'ammoniaque dégagée par la chaux sodée, 1,3cc.

Ces nombres conduisent à la formule

$$Ph^2O^2(C^2H^5O)^4AzH^3Pt^2.Az^2H^4,$$

que l'on peut décomposer ainsi :

$$PhO(C^2H^5O)^2Pt.AzH^2 + PhO(C^2H^5O)^2AzH^3Pt.AzH^2.$$

Cette base dériverait du sel double précédemment décrit d'après l'équation

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^4.2ClH + Ph(C^2H^5O)^3AzH^3Pt.Az^2H^4.2ClH + 4KHO = 2[AzH^2C^2H^5] + 4ClK + 4H^2O + [PhO(C^2H^5O)^2PtAzH^2 + PhO(C^2H^5O)^2AzH^3Pt.AzH^2].$$

		Calculé.	I	II	III	IV
Ph^2.........	62	»	»	»	»	»
C^8..........	96	13,38	13,29	»	»	»
H^{27}.........	27	3,76	4,35	»	»	»
O^6..........	96	13,38	»	»	»	»
Az^3.........	42	5,85	»	»	»	5,24
Pt^2.........	394	54,95	»	54,01	55,03	»
	717	100,00				

Il resterait à décider si cette base est un produit défini ou un mélange en proportions équivalentes de deux bases

$$PhO(C^2H^5O)^2PtAzH^2 \quad \text{et} \quad PhO(C^2H^5O)^2AzH^3PtAzH^2.$$

Dans le premier cas, le sel cristallisé précédent et initial serait non un sel double, mais un composé déterminé et d'un ordre particulier.

Le chlorhydrate double

$$Ph(C^2H^5O)^3PtAz^2H^4.2ClH + Ph(C^2H^5O)^3AzH^3PtAz^2H^4.2ClH,$$

chauffé vers 150°, entre en fusion et se décompose en dégageant de l'ammoniaque et du chlorure d'éthyle. Lorsque l'action est terminée, il reste une masse vitreuse, incolore, transparente, cassante et très-avide d'eau, très-soluble dans l'alcool.

Ce résidu a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière : 0,788; Ac. carbonique, 0,337; Eau, 0,2965;
2° » 0,9195; Chlorure d'argent, 0,330;
3° » 0,441; » » 0,1535;
4° » 0,4545; Platine, 0,228;
5° » 0,3895; » 0,1905;
6° » 0,724; Platine du chloroplatinate d'amm., 0,3305;
7° » 0,667; Ac. sulf. normal à 1 équiv. par litre, nécessaire pour saturer l'amm. dégagée par la chaux sodée, 3,1^{cc};
8° » 0,6555; Pyrophosphate de magnésie, 0^{gr},192.

Ces nombres conduisent à la formule brute

$$PhC^4H^{16}O^3Az^2PtCl.$$

		Calculé.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Ph..	31	7,6	»	»	»	»	»	»	»	8,22
C^4..	48	11,9	11,53	»	»	»	»	»	»	»
H^{16}.	16	3,96	4,18	»	»	»	»	»	»	»
O^3..	48	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Az^2.	28	6,9	»	»	»	»	»	6,48	6,50	»
Pt..	197	48,88	»	»	»	50,1	48,8		»	»
Cl..	35,5	8,78	»	8,8	8,60	»	»		»	»
	404									

On aurait d'après cela

$$Ph^2(C^2H^5O)^6AzH^2Pt^2.Az^4H^{12}Cl^4 = AzH^3 + 2(ClC^2H^5) + 2(PhC^4H^{16}O^3Az^2PtCl).$$

Ce sel vitreux peut être considéré soit comme le monochlorhydrate d'une diamine

$$\left.\begin{matrix} PhO(C^2H^5O)^2Pt. \\ H^5 \end{matrix}\right\} Az^2,$$

contenant le radical monoatomique $PhO(C^2H^5O)^2Pt$, soit comme le monochlorhydrate d'une diamine contenant le radical diatomique $Ph(HO)(C^2H^5O)^2Pt$, et s'écrirait alors

$$ClH.Ph(HO)(C^2H^5O)^2Pt.Az^2H^4.$$

En ajoutant du chlorure platinique à sa solution alcoolique froide, on obtient un précipité cristallin jaune, ayant donné :

Matière : 0,556; Platine, 0,270.

Calculé pour la formule. $Ph(HO)(C^2H^5O)^2PtAz^2H^4.2ClH.PtCl^4$.		Trouvé.
Platine..........	49,9	48,5

On pourrait aussi envisager ce sel comme le chlorhydrate d'une monamine

$$PhO(C^2H^5O)^2AzH^2Pt.AzH^2.$$

Dans ce cas le chloroplatinate serait

$$2[PhO(C^2H^5O)^2AzH^2Pt.AzH^2.ClH].PtCl^4,$$

et exigerait :

Platine p. 100...................... 51,5

Si l'on ajoute de l'eau de chlore à la solution aqueuse du sel vitreux, il se précipite au bout de quelque temps à froid, plus rapidement à chaud, un dépôt cristallin légèrement jaunâtre, peu so-

luble à froid dans l'eau, plus soluble à chaud (100°), et se séparant par refroidissement en belles aiguilles prismatiques jaune clair. Le même composé prend naissance en plus grande abondance lorsqu'on ajoute un excès de perchlorure de platine à la solution aqueuse chaude du sel vitreux, ou bien lorsqu'on cherche à faire recristalliser dans l'eau bouillante le chloroplatinate du sel vitreux précipité à froid dans l'alcool.

Le nouveau produit ne renferme ni phosphore ni carbone, et se décompose par la chaleur en donnant un peu d'eau, de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'éponge de platine. Il appartient donc à une série bien différente de celle des produits précédents, et se rapproche des séries de Reiset, de Gros, etc.

Il a donné à l'analyse :

1° Matière : 0,394; Platine, 0,248;
2° » 0,748; » 0,479;
3° » 0,312; Chlorure d'argent, 0,301;
4° » 0,388; Ac. sulfurique à 1 équiv. par litre saturé par l'ammon. dégagée par la chaux sodée, 1,25^{cc}.

Ces nombres conduisent à la formule

$$PtOAzH^7Cl^2 \text{ ou } AzH^4.H.PtCl^2+H^2O.$$

		Calculé.	I	II	III	IV
Pt	197	64,5	62,9	64,03	»	»
O	16	5,2	»	»	»	»
Az	14	4,5	»	»	»	4,51
H^7	7	2,2	»	»	»	»
Cl^2	71	23,2	»	»	23,87	
	305					

Les eaux mères d'où se sont séparés les cristaux jaune clair contiennent de l'acide phosphorique (un peu). Il reste à déterminer sous quelle forme le phosphore et l'éthyle, ainsi qu'une partie de l'azote, ont été éliminés; c'est ce que dirait l'examen de ces eaux mères.

Action de la toluidine cristallisée sur l'éther phosphoplatineux (1). — Après l'étude de l'action de l'ammoniaque sur l'éther phosphoplatineux, il devenait intéressant de voir comment se comporteraient les ammoniaques composées.

(1) Cette partie du travail relative à la toluidine a été exécutée sous ma direction par un de mes élèves, M. Saillard. P. Sch.

On a chauffé une solution alcoolique d'éther phosphoplatineux avec un excès de toluidine cristallisée. Au bout de quelques minutes la réaction est terminée et la coloration jaune du liquide a disparu. Par le refroidissement et après concentration, on obtient un abondant dépôt cristallin que l'on débarrasse de l'excès de toluidine par un lavage à l'eau chargée d'acide chlorhydrique.

Le résidu séché est lavé avec un peu d'éther froid qui enlève un peu de matière brune sans dissoudre beaucoup de produit. On achève la purification par une ou deux cristallisations dans l'alcool bouillant.

Le nouveau produit se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques assez volumineuses, incolores, très-peu solubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid. Séché à 100°, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière : 0,4185; Ac. carbonique, 0,442 ; Eau, 1735;
2° » 0,448; Chlorure d'argent, 0,222;
3° » 0,385; Platine, 0,1395;
4° » 0,3375; Azote, 7^{cc},4; T=15° H=758;
5° » 0,568; Pyrophosphate de magnésie, 0,116.

Ces nombres conduisent à la formule $Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9Az\ PtCl^2$.

		Calculé.	I	II	III	IV	V
Ph....	31	5,73	»	»	»	»	5,70
C^{12}....	156	28,83	28,80	»	»	»	»
H^{24} ...	24	4,43	4,60	»	»	»	»
O^3	48	8,87	»	»	»	»	»
Az....	14	2,59	»	»	»	2,56	»
Pt	197	36,43	»	»	35,97	»	»
Cl^2....	71	13,12	»	12,43	»	»	»
	541	100,00					

Traité par la potasse en solution alcoolique, il fournit du chlorure de potassium et un nouveau produit incolore, moins soluble que le premier dans l'alcool, d'où il se sépare par le refroidissement d'une solution bouillante sous la forme de fines aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau.

On a :

$$Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9AzPtCl^2 + 2KHO = 2ClH + Ph(C^2H^5O)^3C^7H^9AzPt(HO)^2.$$

En effet, séché à 100°, le dérivé précédent a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière : 0,325; Ac. carbonique, 0,3545; Eau, 0,1355;
2° » 0,443; Platine, 0,175;
3° » 0,298; Pyrophosphate de magnésie, 0,057.

		Calculé.	I	II	III
Ph	31	6,15	»	»	5,34
C^{12}	156	30,95	29,93	»	»
H^{26}	26	5,15	4,65	»	»
O^5	80	15,88	»	»	»
Az	14	2,78	»	»	»
Pt	197	39,19	»	39,05	»
	504	100,00			

Analyse qualitative et quantitative d'un mélange d'essence d'amandes amères et de nitrobenzine, par **M. Edm. BOURGOIN.**

J'ai indiqué récemment un moyen simple pour déceler la falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine.

Il consiste à agiter dans un tube à essai 2 ou 3 grammes de liquide avec la moitié de son poids environ de potasse caustique. Après quelques instants d'agitation, la coloration jaune du mélange (qui reste telle si l'essence est pure) fait place à une coloration rougeâtre caractéristique. Parfois on observe ensuite une coloration verte plus ou moins belle, mais qui disparaît du jour au lendemain pour faire place de nouveau à la teinte rouge.

Ces phénomènes de coloration, qui ne laissent aucun doute sur la falsification quand ils sont tranchés, ne peuvent cependant conduire qu'à un essai qualitatif. Voici une méthode à la fois qualitative et quantitative qui s'appuie sur des faits bien connus et qui donne des résultats tout à fait certains: elle consiste à isoler et à doser la nitrobenzine, puis à la caractériser en la transformant en aniline.

Dans un flacon à l'émeri de 100 gr. environ et à large ouverture, on introduit de 5 à 10 gr. d'essence, suivant les cas, et on y ajoute de 20 à 40^{cc} d'une dissolution concentrée de bisulfite de soude; on agite vivement à plusieurs reprises pour faciliter la combinaison du sel avec l'essence d'amandes amères; on ajoute ensuite de l'éther lavé qui s'empare de la nitrobenzine. On décante l'éther avec une pipette et l'on fait tomber le liquide sur un petit filtre de papier. On répète une seconde fois ce traitement pour enlever les dernières traces du composé nitré. On évapore au bain-marie les liqueurs éthérées réunies et on pèse le résidu.

Voici, comme exemple, les résultats de deux analyses :

1° Essence d'amandes amères et nitrobenzine pures à poids égaux :
Matière traitée............ 8 gr., résidu.... 3,74
2° Mélange fait au $\frac{1}{5}$: Matière... 5 gr., résidu.... 0,89

On obtient donc environ les $\frac{9}{10}$ de l'essence de mirbane contenue dans le mélange. Toute la nitrobenzine est mise en liberté, mais on en perd toujours une petite quantité dans les manipulations. Au surplus, ces approximations sont suffisantes pour un essai de cette nature.

Afin de s'assurer que le résidu est bien de la nitrobenzine, on verse quatre à cinq gouttes du produit dans une petite cornue tubulée contenant une pincée de limaille de fer et un peu d'acide acétique à 8°. On chauffe avec précaution de manière à recueillir environ 1 gr. de produit distillé. On neutralise ce dernier avec une parcelle de chaux éteinte, suivant la méthode de M. Berthelot, et on ajoute au liquide une solution étendue d'hypochlorite de chaux; il se développe une belle couleur bleu violet qui ne peut laisser aucun doute sur la présence de l'aniline, et par suite sur celle de la nitrobenzine dans l'essence primitive.

Sur l'acide camphique, par M. J. de MONTGOLFIER.

M. Kachler, dans un mémoire reproduit au *Bulletin de la Société*, et auquel M. Berthelot a déjà répondu, a prétendu que l'acide camphique n'était qu'un mélange d'acide campholique distillable avec de la vapeur d'eau et d'une résine acide. Ayant à ma disposition plusieurs grammes d'acide camphique préparé par la méthode de M. Berthelot, c'est-à-dire en chauffant du camphre avec une solution alcoolique de potasse à 180° pendant dix heures, j'ai essayé de le distiller avec de la vapeur d'eau. Par ce traitement, même après plusieurs heures, il ne se sépare pas trace d'acide campholique. Traité par l'acide nitrique, l'acide camphique donne une résine nitrée acide, mais pas d'acide camphorique; ce sont exactement les résultats qu'a depuis longtemps fait connaître M. Berthelot; l'acide campholique placé dans les mêmes conditions fournit au contraire de l'acide camphorique.

L'acide camphique est presque insoluble dans l'eau froide, sensiblement soluble dans l'eau bouillante, d'où il se précipite par refroidissement sous la forme de flocons filamenteux qui s'agglomèrent

de nouveau au bout de quelque temps. Il possède le pouvoir rotatoire. Voici les nombres obtenus avec la solution alcoolique :

$\alpha j = 2°09$;
$v = 13,65^{cc}$;
$l = 100^{mm}$;
$p = 1,806^{gr}$ (matière desséchée sur de l'ac. sulfurique);

d'où l'on déduit $[\alpha]j = +15°,8$ à la température de 21°.

On n'a pas examiné si ce nombre variait avec la concentration des solutions.

L'acide *camphoronique* $C^{18}H^{12}O^{10}$, trouvé par M. Kachler dans les eaux mères de la préparation de l'acide camphorique, s'obtient plus facilement en précipitant ces eaux saturées par de l'ammoniaque, par de l'acétate de plomb. Cet acide en solution aqueuse dévie le plan de polarisation à gauche $[\alpha]j = -19°$. C'est peut-être le premier cas de pouvoir rotatoire persistant dans un dérivé d'oxydation dont la formule contient moins de carbone que celle de ses générateurs.

L'acide sulfocamphorique $C^{18}H^{16}S^{2}O^{12}$ et les sulfocamphorates sont inactifs, quoique dérivant de l'acide camphorique anhydre, qui, en solution dans la benzine, possède un pouvoir rotatoire de $-7°$ environ. L'acide camphorique, générateur de tous ces corps, en solution alcoolique, a un pouvoir rotatoire $[\alpha]j = +48°,2$; mais ce n'est que par un très-grand nombre de cristallisations qu'on peut s'élever à ce nombre. Pour l'avoir rapidement complétement pur et d'un pouvoir rotatoire constant, il vaut mieux le transformer en acide camphorique anhydre et revenir de ce dernier à l'acide ordinaire.

Sur les combinaisons de la dulcite et de l'acide benzoïque, par M. G. BOUCHARDAT.

La dulcite peut former avec l'acide benzoïque deux séries de combinaisons neutres, en tout comparables aux combinaisons que j'ai déjà indiquées de la dulcite avec l'acide acétique, et correspondant à deux séries d'éthers neutres; la première série renfermant les éthers de la dulcite; la seconde renfermant les éthers de la dulcitane. J'ai réalisé la formation d'un certain nombre de ces composés. Je décrirai deux des plus importants que j'ai pu isoler à l'état de pureté; ce sont : 1° la dulcite hexabenzoïque; 2° la dulcitane tétrabenzoïque.

1° *Dulcite hexabenzoïque* $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$. — 1. De la dulcite pure et pulvérisée finement a été chauffée avec huit équivalents environ de chlorure benzoïque contenant un peu d'acide benzoïque; la dulcite se dissout dans ce mélange à la température de 150° en dégageant de grandes quantités d'acide chlorhydrique. Au bout de quelques instants, le dégagement gazeux cesse; on porte alors le tout à la température de 200°, en faisant traverser le liquide par un courant de gaz carbonique, afin d'enlever la majeure partie du chlorure benzoïque non combiné. On ajoute alors un volume d'alcool concentré égal au double environ du produit brut, et l'on chauffe pour mélanger intimement le tout. Au bout de huit à dix jours, il se dépose, au milieu d'un liquide très-visqueux, de petits cristaux dont la quantité augmente avec le temps. Il est préférable de traiter directement le produit de la réaction par dix fois son volume d'éther froid; le tout se dissout, puis au bout d'un ou deux jours la dulcite hexabenzoïque se dépose à l'état de pureté.

On sépare ces cristaux, on les lave à l'alcool, puis à l'éther, qui les débarrasse totalement du produit incristallisable.

2. Le produit que l'on obtient ainsi contient encore des traces d'acide chlorhydrique combiné; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool, d'où il se sépare immédiatement sous la forme de petits cristaux : c'est de la dulcite hexabenzoïque $C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$.

Ce corps paraît se former par l'action de l'acide benzoïque sur la chlorobenzoïcine (qui prend naissance dans le premier moment de la réaction), en vertu des équations suivantes :

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} + 6C^{14}H^{5}ClO^{2} - 5HCl - C^{14}H^{6}O^{4}, = C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{5}(HCl),$$

et $$C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{5}HCl + C^{14}H^{6}O^{4} - HCl = C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}.$$

3. La dulcite hexabenzoïque m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée................	0gr,185
Acide carbonique................	0 ,484
Eau..........................	0 ,081

ou en centièmes :

		$C^{12}H^{2}(C^{14}H^{6}O^{4})^{6}$
C....................	71,3	71,4
H....................	4,8	4,7

La constitution de la dulcite benzoïque a été vérifiée par la saponification au moyen d'une solution alcaline titrée; la saponification n'est effectuée régulièrement dans ce cas qu'à 120° en vases scellés

4. La dulcite hexabenzoïque est solide, sans saveur ni odeur à la température ordinaire. Elle est cristallisée en très-petits cristaux fusibles à 147°; elle se sublime en partie à 220°, en se décomposant très-peu et en développant une odeur particulière, faible d'ailleurs; elle est totalement insoluble dans l'eau, même bouillante; elle est à peine soluble dans l'alcool froid, très-peu dans l'alcool bouillant; elle est insoluble dans l'éther.

La dulcite hexabenzoïque, chauffée à 200° et brusquement refroidie, se transforme en une masse solide ayant l'aspect et la consistance de la colophane; la trempe lui a communiqué des propriétés physiques toutes nouvelles.

Ainsi, la dulcite hexabenzoïque amorphe est soluble dans l'éther froid; mais, au bout de quatre à cinq minutes, le produit dissous se dépose sous la forme de petits cristaux de dulcite hexabenzoïque ayant les caractères primitifs de la matière. L'alcool dissout également une plus grande proportion du produit qui a subi l'action de la trempe; ces solutions déposent la dulcite hexabenzoïque avec ses premières propriétés. Ce composé, conservé à l'état solide, garde très-longtemps les propriétés nouvelles qu'il a acquises.

5. La dulcite hexabenzoïque n'est pas sensiblement saponifiée par l'action prolongée de l'eau bouillante; les solutions alcalines étendues ne l'attaquent que très-difficilement à la température de 100°; après 48 heures de contact à 100° avec un grand excès de solution barytique contenant 12 grammes d'alcali par litre, il n'y avait encore que $\frac{1}{8}$ de matière saponifiée : le surplus était non dissous; à 150°, les mêmes solutions alcalines dissolvent, mais lentement, le produit. Il se forme alors du benzoate de baryte et de la dulcite contenant des traces de dulcitane.

6. Traitée par l'acide nitrosulfurique en quantité convenable, la dulcite hexabenzoïque se transforme en dulcite hexanitrobenzoïque; la substitution porte non sur la dulcite, mais sur l'acide benzoïque qui lui est uni. La dulcite nitrobenzoïque est attaquée par l'amalgame de sodium en présence de l'alcool, en régénérant la dulcite et les sels des dérivés amidés de l'acide benzoïque.

2° *Dulcitane tétrabenzoïque* $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^{14}H^6O^4)^4$. — 1. Ce composé se trouve dans les eaux mères de la préparation de la dulcite benzoïque. On évapore ces eaux mères et on les traite par l'éther froid, qui dissout la dulcitane benzoïque et l'éther benzoïque qui a pu se former dans la préparation; il se sépare un peu de dulcite hexabenzoïque insoluble. La solution éthérée est agitée avec une

solution de carbonate de potasse, puis on y verse un volume double d'alcool; il se précipite ainsi un composé poisseux que l'on purifie complétement en le redissolvant dans l'éther et le précipitant une seconde fois par l'addition d'alcool. Ce produit est desséché à 140 degrés pendant deux ou trois heures.

2. Il m'a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Matière employée	0,217
Acide carbonique	0,561
Eau	0,098

ou en centièmes :

		$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{14}H^{6}O^{4})^{4}$.
C	70,5	70,3
H	5,0	4,8

3. La dulcitane tétrabenzoïque est solide à la température ordinaire; elle a la consistance d'une résine; elle est sans saveur; sans odeur bien sensible à la température ordinaire, elle développe une odeur aromatique très-manifeste à 150°, se rapprochant un peu de l'odeur de l'éther benzoïque. On peut la sublimer sans la charbonner, en en chauffant une petite quantité sur une lame de platine.

Elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool froid, un peu soluble dans l'alcool chaud ou dans des mélanges d'alcool et d'éther à volumes égaux. L'éther dissout une grande quantité de dulcitane benzoïque, même à froid.

4. La dulcitane tétrabenzoïque n'est pas attaquée par l'eau bouillante; les solutions alcalines étendues sont également presque sans action sur ce corps à 100° : il faut, pour terminer la saponification, maintenir la température à 140 ou 150° pendant plus de huit heures. Elle donne alors des benzoates et de la dulcitane, mais il est difficile de séparer ce produit de la masse saline qui l'accompagne.

L'acide nitrosulfurique transforme la dulcitane benzoïque en un dérivé nitré qui paraît être une combinaison de dulcitane et d'acide nitrobenzoïque.

5. Les composés benzoïques de la dulcite connus et décrits jusqu'à ce jour sont au nombre de trois : dulcite hexabenzoïque, dulcitane dibenzoïque (1), dulcitane tétrabenzoïque. J'ai également observé la formation de la dulcite chlorobenzoïque et celle correspondante de la dulcite pentabenzoïque.

(1) Berthelot, *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XLI, p. 452. — 1855.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques combinaisons éthyliques renfermant de l'oxygène, par M. ERLENMEYER (1).

I. *Expériences sur la transformation de l'éther en alcool, et de l'alcool en éther sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et d'une température élevée.* — L'auteur tire de ses expériences les conclusions suivantes :

1° L'alcool et l'éther, sous l'influence de l'acide sulfurique même très-étendu, fournissent de l'acide sulfovinique.

2° L'eau décompose, dans de certaines limites de température, l'acide sulfovinique principalement en alcool et acide sulfurique.

3° Au delà de ces limites de température ou en présence d'une proportion plus forte d'alcool, l'acide sulfovinique se décompose par l'alcool avec formation d'éther.

4° Même en présence d'une grande quantité d'alcool ou d'eau, une partie de l'acide sulfovinique se décompose à haute température en éthylène et acide sulfurique, et une petite proportion reste inaltérée.

Toutes ces expériences ont été faites en chauffant dans des tubes fermés des proportions variables d'eau, d'acide sulfurique, d'alcool ou d'éther. Les températures ont varié de 120 à 250°, et la proportion de l'eau à l'acide sulfurique de 3:1 à 10:1.

II. *Sur la formation de l'éther par l'alcool sous l'influence du sulfate d'éthyle ou de l'acide sulfovinique.* — Le sulfate d'éthyle préparé par la méthode de Wetherill renferme une petite quantité d'iséthionate; décomposé par l'eau, il donne de l'acide sulfovinique. Lorsqu'on chauffe au bain-marie des quantités équivalentes de sulfate éthylique et d'alcool, il distille de l'éther, et le résidu renferme de l'acide sulfovinique et de petites quantités d'acides iséthionique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 373. — 1872, n° 6.

et sulfurique. L'acide sulfovinique réagit déjà à la température du bain-marie sur l'alcool et donne de l'éther ordinaire. Cette décomposition est beaucoup plus lente qu'à 140°, température à laquelle on opère pour préparer de l'éther.

III. *Sur l'acide parathionique de Gerhardt.* — Cet acide se forme, suivant Gerhardt, lorsqu'on fait bouillir la solution du sulfovinate de baryum. Le parathionate de baryum a la propriété de ne plus se décomposer sous l'influence de l'eau bouillante. D'après les recherches de l'auteur, l'acide parathionique n'existe pas; il le démontre par la composition et la solubilité du parathionate de baryum préparé d'après les indications de Gerhardt. De plus, l'auteur a déterminé par un très-grand nombre d'expériences comparatives la quantité de sel qui se décompose dans le même temps par l'ébullition des solutions de différentes concentrations de sulfovinate et de parathionate de baryum; il a constaté que les deux sels se décomposent avec la même rapidité.

Sur le sulfhydrate de chloral, par **M. H. BYASSON** (1).

Le chloral anhydre absorbe l'hydrogène sulfuré sec, avec production de chaleur, en fournissant, après vingt-quatre heures, un corps solide blanc d'une odeur très-désagréable, cristallisable dans l'éther, dans l'alcool anhydre et dans le chloroforme. C'est le sulfhydrate de chloral.

Il cristallise en lamelles rhomboïdales ou en prismes droits à quatre pans. Il fond vers 77° et bout à 123° (pression de $0^{mm},7385$). Il se volatilise à la manière du camphre, et ses vapeurs noircissent le papier de plomb. Il est soluble en toute proportion dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. L'eau le décompose en donnant du soufre, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrate de chloral et un liquide paraissant être du tétrachlorure de carbone; la réaction est donc complexe.

Les alcalis ou l'ammoniaque aqueuse colorent le sulfhydrate de chloral en brun et en séparent du chloroforme: la solution renferme du sulfhydrate alcalin, du formiate et du chlorure :

$$C^4HCl^3O^2,2HS+2(KO,HO)=C^2HCl^3+C^2HKO^4+KS.HS+2HO.$$

L'acide nitrique concentré l'oxyde énergiquement, en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide trichloracétique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1290.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas à froid ; à chaud, il y a formation de chloral anhydre, d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux.

Des cochons d'Inde ayant reçu en injection sous-cutanée des doses variant de 0gr,20 à 0gr,60 de sulfhydrate de chloral, en solution éthérée, ont présenté les symptômes suivants : Diminution de température de 1°, résolution musculaire avec sommeil paisible durant deux heures; pas de diminution notable de la sensibilité; légère accélération des battements de cœur. Après le sommeil, l'animal revient à l'état normal.

Préparation du bromure d'acétyle, de la bromacétylurée et de l'hydantoïne, par M. E. MULDER (1).

Pour préparer le bromure d'acétyle, l'auteur a un peu modifié la méthode de M. Gal (2). Il introduit dans une cornue un mélange d'acide acétique cristallisable et de phosphore rouge (33 p.), puis y ajoute une solution de brome (240 p.) dans de l'acide acétique (40 p.), en refroidissant; puis il distille. Pour obtenir le bromure d'acétyle bromé, également décrit par M. Gal, on mélange 20 p. de bromure d'acétyle avec 26p,5 de brome dans un tube communiquant par un bouchon avec un tube plus large, un peu recourbé. On chauffe le mélange d'abord à 45-50° pendant une demi-heure, puis entre 50 et 60°, enfin on distille. L'auteur a employé le même appareil pour préparer la bromacétylurée, d'après la méthode de M. Bæyer, qui a également transformé cette urée en *hydantoïne* par l'action de l'ammoniaque alcoolique.

L'auteur n'a pas pu obtenir cette dernière avec la bromacétylurée *pure* qui donne un produit insoluble dans l'alcool et cristallisable dans l'eau. Ce corps est moins soluble que l'hydantoïne, cristallise différemment et donne par la dessiccation une poudre légère. Il fournit des aiguilles cristallines avec le nitrate d'argent, ainsi qu'un chloroplatinate insoluble dans l'alcool. L'hydrate de plomb le transforme en un sel dont l'acide est cristallisable en prismes et infusible à 230°. La baryte bouillante donne un sel barytique *non hygroscopique.*

Les analyses de ce produit ne s'accordent pas tout à fait avec la composition de l'hydantoïne.

(1) *Zeitschrift für Chemie,* t. VII, p. 693.
(2) *Répertoire de chimie pure,* t. V, p. 386.

Sur l'action du cyanure de potassium sur l'éther dichloracétique, par M. D. AMATO (1).

En chauffant vers 90° l'éther dichloracétique avec une solution de cyanure de potassium dans l'alcool faible, on observe la formation de chlorure de potassium. Le produit de la réaction renferme un corps soluble dans l'éther et qui a pour formule :

$$CH\left\{\begin{array}{l}CO.AzH^2\\CO.O.C^2H^5\\CO.AzH^2.\end{array}\right.$$

Sa formation s'explique facilement ; le cyanure qui a pris naissance primitivement a fixé les éléments de deux molécules d'eau.

Ce corps constitue une masse cristalline blanche, fusible de 190 à 191°, qui se dissout facilement dans l'alcool et l'éther ; l'eau bouillante le dissout en grande quantité et le dépose de nouveau par le refroidissement.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il se solidifie de nouveau en perdant de l'eau, et le produit ainsi altéré ne fond pas même à 230°. A une température plus élevée, il se décompose complétement et donne de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.

L'auteur a tenté de saponifier cet éther par la potasse dans le but d'arriver à l'acide $CH(COOH)^3$, mais il n'a obtenu que les produits de décomposition, les acides oxalique, malonique, glycolique et acétique. Tous ces acides dérivent d'une façon très-simple de l'acide $CH(COOH)^3$.

Outre le corps mentionné plus haut, le produit de la réaction de l'éther dichloracétique sur le cyanure de potassium renferme les acides oxalique et malonique.

Sur quelques trichloracétates métalliques, par M. A. CLERMONT (suite) (2).

Trichloracétate acide de potasse : KO, $C^4Cl^3O^3$, $HOC^4Cl^3O^3$. — Beaux octaèdres transparents à base carrée, inaltérables à l'air ; ils dégagent d'abondantes fumées blanches d'acide trichloracétique quand on les chauffe légèrement.

Trichloracétate de nickel : $C^4Cl^3O^3$, $NiO+4HO$. — Cristaux prismatiques réunis en groupes radiés, obtenus par évaporation lente.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 389.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 942 et 1191. — 1872. — Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 285.

Trichloracétate de magnésie : $C^4Cl^3O^3$, $MgO+4HO$. — Cristaux déliquescents, qu'on obtient au bout de six à huit mois, en abandonnant de l'hydrocarbonate de magnésie dans l'acide chloracétique.

Trichloracétate de lithine : $C^4Cl^3O^3LiO+4HO$. — Prismes déliquescents, qui cristallisent après plusieurs mois.

Trichloracétate acide d'ammoniaque. — On l'obtient par l'addition d'acide libre au sel neutre. Il cristallise par évaporation en octaèdres transparents, inaltérables à la température ordinaire. Chauffé modérément, il donne des fumées blanches d'acide trichloracétique, tandis que la plus grande partie de l'ammoniaque passe à l'état de chlorhydrate. Il renferme

$$AzH^4O.HO.2(C^4Cl^3O^3).$$

Trichloracétate acide de thallium $TlO.HO.2(C^4Cl^3O^3)$. — Octaèdres transparents ressemblant aux sels potassique et ammonique.

Trichloracétate neutre de thallium $TlO.C^4Cl^3O^3$. — Aiguilles prismatiques très-fragiles, obtenues par évaporation lente.

Action du permanganate de potasse sur l'hydrate de chloral. — On obtient ainsi facilement le trichloracétate de potasse. La réaction est très-vive, avec des solutions concentrées, et il faut refroidir le mélange dans de l'eau.

Sur l'acide acrylique, par M. Ed. LINNEMANN (1).

L'acide acrylique, qui se distingue de l'acide propionique en ce qu'il cristallise à $+7°$, se combine aux hydracides en donnant des acides de même composition que les acides propioniques substitués.

Avec l'acide iodhydrique ou bromhydrique, on obtient des acides identiques avec les acides iodopropionique et bromopropionique. Celui qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique fond à 20° plus bas que l'acide β-chloropropionique, soit à 40°,5. L'éther de cet acide chloré, qu'on obtient aussi par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acrylate d'éthyle, a un point d'ébullition plus élevé que l'éther chloropropionique de M. Wichelhaus.

Produits secondaires de la préparation de l'œnanthol, par M. AMATO (2).

Dans la préparation de l'œnanthol par l'huile de ricin, il reste,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 95. — 1872, n° 7.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 290.



suivant M. Schiff, une masse résineuse boursouflée. L'auteur a examiné ce résidu. Soumis à la distillation, il se transforme totalement en produits volatils, principalement en hydrocarbures. Les portions passant au-dessous de 200° renferment des homologues de l'éthylène, éliminables par l'acide sulfurique fumant, et des hydrocarbures saturées C^nH^{2n+2}, non combinables à cet acide, d'où l'on a pu séparer par distillations fractionnées les composés C^7H^{16}, bouillant à 100° et $C^{11}H^{24}$, bouillant à 180-185°. Les portions distillant à 145-150° renferment C=81,7 et H=14,8; celles passant de 160 à 165°: C=81,5 et H=15,6.

Sur la formation d'alcools tertiaires non saturés, par M. PAWLOWSKY (1).

L'action non encore étudiée des radicaux zinco-alcooliques sur les chlorures d'acide non saturés doit donner naissance à toute une série d'acétones non saturées et d'alcools tertiaires.

Le *chlorure de crotonyle* (de l'acide crotonique solide obtenu à l'aide de l'iodure d'allyle) a été obtenu à l'état d'un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 123-128°, et peu altérable par l'eau froide, par l'action de $POCl^3$ sur le crotonate de sodium, à 100°, en tubes scellés.

Ce chlorure réagit avec une grande énergie sur le zinc-méthyle. Le produit de la réaction fut traité par l'eau, distillé, puis déshydraté par la potasse. On obtint ainsi une huile épaisse, bouillant à 110-115° et possédant une odeur de fruits.

Le sodium se dissout dans ce produit avec dégagement d'hydrogène. Le brome s'y combine lentement en donnant une huile dense, insoluble dans l'eau. D'après ses caractères, ce corps constitue l'*alcool tertiaire non saturé*

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\right\} C.OH.$$

Sur l'acide triméthylacétique, par M. BOUTLEROW (2).

L'auteur avait déjà obtenu, en très-petite quantité, le nitrile de cet acide par l'action de l'*iodure butylique tertiaire* $C(CH^3)^3I$ sur la cyanure de potassium en solution alcoolique ou aqueuse. Dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 331. — 1872, n° 7.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 478. — 1872, n° 10.

le premier cas, c'est principalement l'éther du triméthylcarbinol qui se forme; dans le second cas, le triméthylcarbinol est presque entièrement régénéré. La réaction réussit bien mieux avec le cyanure de mercure *sec :*

$$C^4H^9I + Hg(CAz)^2 = C^4H^9CAz + HgICAz.$$

La réaction est très-énergique, et il faut refroidir. Le produit, distillé avec de l'eau, donne une huile qu'on débarrasse de l'isocyanure par l'action de l'acide chlorhydrique. Le nitrile produit est contenu dans les portions distillant de 90 à 120°; ce qui passe au delà et jusqu'à 200° constitue la majeure partie du produit et est sans doute formé de polymères de l'isobutylène.

Le nitrile bout vers 103°. Il a été transformé en acide par l'action de la potasse alcoolique et par distillation du sel potassique avec de l'acide sulfurique. Le produit distillé, déshydraté par l'anhydride phosphorique, constitue l'*acide triméthylacétique* cherché $C(CH^3)^3.CO^2H$. Il se prend par le refroidissement en une masse vitreuse parsemée de cristaux; il fond à 34-35° et bout à 161°. Il est peu soluble dans l'eau.

Le *sel barytique* $(C^5H^9O^2)^2Ba + 5H^2O$ est soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles étoilées qui perdent toute leur eau sur l'acide sulfurique.

Le *sel d'argent* $C^5H^9O^2.Ag$ se précipite en lamelles blanches. En solution neutre, il cristallise en lamelles allongées, et, en solution acide, en petites aiguilles. C'est l'inverse de ce qui s'observe, d'après M. Erlenmeyer, pour le valérianate d'argent ordinaire.

M. Gerainou a étudié l'action du zinc-éthyle sur l'iodure de butyle tertiaire. On obtient le *triméthyl-éthylformène* $C\begin{cases}(CH^3)^3\\C^2H^5\end{cases}$ bouillant à 43-48°. La formule a été établie par l'analyse et par la densité de vapeur. La réaction est très-énergique.

Sur les acides butyriques de diverses provenances, par M. C. GRUNZWEIG (1).

L'auteur a comparé les acides butyriques formés dans différentes circonstances, en se basant principalement sur la forme cristalline et la solubilité des sels d'argent, de calcium, de strontium et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 193; voyez aussi *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 117. — 1871.

de zinc. Comme les indications sur les sels des acides butyrique et isobutyrique présentent des divergences, l'auteur a d'abord entrepris une étude de ces sels. Nous citerons les principaux faits.

L'acide butyrique normal employé par l'auteur passait entre 157 et 160° (press. 716 millim.). L'acide chromique l'attaque difficilèment; en vase clos, vers 200°, l'oxydation se fait plus rapidement, avec production d'acide acétique, d'acide carbonique et d'eau.

Le *sel d'argent* de l'acide butyrique normal cristallise de sa solution bouillante en aiguilles groupées sous forme de dendrites; par évaporation spontanée, il se dépose en prismes clinorhombiques. 100 gr. d'eau en dissolvent à 16° 0,413 part.

Sel de calcium : $(C^4H^7O^2)^2Ca + H^2O$. — Ce sel cristallise par évaporation spontanée en lamelles rhombiques; lorsqu'on chauffe sa dissolution saturée à froid, il se dépose sous la forme de prismes rhombiques transparents. 100 part. d'eau à 22° dissolvent 19,61 part. de sel cristallisé.

Le *sel de strontium* renferme une molécule d'eau; il cristallise en prismes transparents clinorhombiques aplatis; 100 part. d'eau dissolvent à 20° 39,2 part. de sel hydraté, et à 22° 40,2 part.

Sel de zinc $(C^4H^7O^2)^2Zn + 2H^2O$. — Il est en prismes clinorhombiques transparents et aplatis, qui perdent leur eau dans l'air sec. 100 part. d'eau à 16° dissolvent 10,7 part. de sel hydraté.

Le sel ne fond pas dans son eau de cristallisation; à l'état anhydre, il commence à fondre vers 150°.

Le *butyrate d'isobutyle* préparé en chauffant vers 70° un mélange d'acide butyrique normal, d'alcool butylique de fermentation et d'acide sulfurique concentré, bout entre 150 et 153° (non. corr. press. 722 millim.); densité à 0° = 0,8798; à 16° 0,86635; à 98°,4 = 0,81838 (rapportée à l'eau à la même temp.).

L'acide isobutyrique préparé par oxydation de l'alcool butylique de fermentation distille entre 149 et 151° (non. corr. press. 718 millim.); l'acide chromique l'attaque plus facilement que l'acide normal et le transforme en acides acétique, carbonique et eau.

Isobutyrate d'argent. — Ce sel cristallise en lamelles transparentes anhydres. 100 p. d'eau à 16° dissolvent 0,928 part. de sel.

Sel de calcium $(C^4H^7O^2)^2Ca + 5H^2O$. — Prismes ou aiguilles clinorhombiques, qui perdent leur eau lorsqu'on les expose dans une atmosphère sèche. 100 part. d'eau dissolvent à 18° 36 part. de sel hydraté.

L'*isobutyrate de strontium* renferme 5 molécules d'eau; il est en

prismes clinorhombiques. 100 part. d'eau à 17° dissolvent 44,1 part. de sel cristallisé.

Isobutyrate de zinc. — On ne peut l'obtenir cristallisé qu'en présence d'acide libre. Prismes clinorhombiques renfermant 1 mol. d'eau. La solution dépose à 100° un sel basique. 100 part. d'eau de 19°,5 dissolvent 17,3 part. de sel cristallisé.

L'*isobutyrate d'isobutyle*, préparé comme l'éther de l'acide normal, bout entre 144 et 145° (non. corr. press. 722 millim.). Densité à 0°=8,87519; à 15°=0,86064; à 98°,4=0,81192 (rapportées à l'eau à la même temp.).

Les recherches de l'auteur montrent que l'acide butyrique du beurre, de même que celui formé par oxydation de la conicine au moyen de l'acide chromique, est l'acide *normal*, et qu'il ne contient pas d'acide isobutyrique.

Le fruit du caroubier renferme des acides gras volatils à l'état libre (environ 0,6 p. 100), qui peuvent être entraînés par un courant de vapeur d'eau. Le mélange acide est formé principalement d'acide *isobutyrique* et renferme en outre les acides formique, acétique, caproïque et une petite quantité d'un acide qui possède le point de fusion et l'aspect de l'acide benzoïque. C'est la première fois qu'on a rencontré l'acide isobutyrique dans un produit de la nature. Il ne peut provenir d'une fermentation des fruits du caroubier, car ceux-ci, débarrassés d'acides gras libres et placés dans des conditions favorables pour la fermentation butyrique, ne fournissent que de l'acide butyrique normal.

Sur les produits de la distillation du sucre avec la chaux,
par M. R. BENEDIKT (1).

L'auteur a étudié de nouveau les produits liquides obtenus dans la distillation du sucre avec de la chaux. Il a isolé l'acétone, la métacétone $C^6H^{10}O$ de M. Fremy, bouillant de 83 à 84°, et une substance d'une odeur aromatique rappelant celle de l'essence d'amandes amères, bouillant entre 208 et 212° et qui contient $C^9H^{14}O$. Elle est isomérique avec la phorone, et l'auteur lui donne le nom d'*isophorone*. Densité de vapeur 5,20 (théor. 5,05). Ce corps, qui dérive probablement de l'acétone par perte d'eau

$$3C^3H^6O = C^9H^{14}O - 2H^2O,$$

fournit par l'oxydation de l'acide acétique. L'anhydride phospho-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 303. — 1872.



rique la transforme en un carbure d'hydrogène C^9H^{12}, différent du cumène et du mésitylène. Densité de vapeur 4,24 (théor. 4,39). Le perchlorure de phosphore, l'acide iodhydrique et le sodium attaquent l'isophorone et la transforment en matières résineuses.

L'acétone, la métacétone et l'isophorone sont, suivant l'auteur, les principaux produits de la réaction; les portions intermédiaires se résolvent en ces produits par des distillations fractionnées répétées; seulement au-dessus de 212° il reste une faible quantité de liquide beaucoup moins volatile qui n'a pu être étudiée. Quant aux gaz, ils sont formés presque entièrement d'hydrure de méthyle avec de faibles quantités de carbures éthyléniques.

L'auteur a encore tenté d'obtenir des dérivés simples de la métacétone, mais toutes les expériences ont échoué. Le perchlorure de phosphore, l'acide iodhydrique, le brome, le sodium ne fournissent que des matières résineuses.

Remarque sur la production d'acide cyanhydrique par le dédoublement de la nitrobenzine et des combinaisons analogues, par **MM. J. POST** et **H. HUEBNER** (1).

La production d'acide cyanhydrique par l'action de la baryte sur l'acide picrique a été signalée autrefois par M. Woehler. Les auteurs ont fait une observation analogue en décomposant la dinitrobenzine pure par la potasse pure. Cette production a lieu par une ébullition prolongée de la dinitrobenzine avec une lessive très-étendue de potasse. La mononitrobenzine donne de même du cyanure de potassium par l'action de la potasse fondue. Les auteurs ont en outre vérifié l'assertion de M. Woehler.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide phénylsulfurique et sur l'acide gallique, par **M. H. SCHIFF** (2).

L'auteur a fait agir l'oxychlorure de phosphore sur l'acide phénylsulfurique (méta et para). La réaction terminée, il reste, après distillation de l'excès d'oxychlorure, une masse soluble dans l'eau et précipitable par l'acide chlorhydrique à l'état d'une poudre blanche, ressemblant à la fécule et qui a pour composition $C^{12}H^{10}S^2O^7$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 408. — 1872, n° 9.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 437. — 1872, n° 9.



D'après la capacité de saturation, les réactions chimiques et l'action de l'anhydride acétique, ce corps a pour formule

$$\begin{matrix} C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ SO^2 \end{matrix} \right. \\ C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} O- \\ SO^2OH. \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

On peut y introduire un groupe acétyle.

C'est là le premier exemple d'un anhydride d'acide sulfoconjugué.

Cette combinaison a cela de remarquable qu'elle présente toutes les réactions de l'acide gallique, sauf avec le chlorure ferrique, qui donne une coloration rouge-violet pâle. Elle précipite l'albumine, les alcaloïdes, les sels métalliques, elle décolore la teinture d'iode, etc.

L'auteur cherche à préparer un acide sulfopyrogallique pour transformer celui-ci en acide sulfogallique par l'action de $POCl^3$.

Action de PCl^5 sur l'acide pyruvique, par M. CLIMENKO (1).

Cette action donne naissance à l'éther d'un acide dichloropropionique $CH^3.CCl^2.CO^2C^2H^5$. L'eau à 130° transforme de nouveau cet éther en acide pyruvique, mélangé d'un peu d'éther pyruvique. Un lait de chaux bouillant le transforme en un acide, qui, d'après l'étude de ses sels de calcium et de baryum, est l'acide carbacétoxylique de M. Wichelhaus.

Action du permanganate de potasse sur l'acide tartrique, par M. Ant. FLEISCHER (2).

L'acide tartrique, traité par le permanganate de potasse en solution acide, fournit, d'après Péan de Saint-Gilles, de l'acide formique; si la solution est alcaline, l'acide formique produit est également oxydé. Lorsqu'on emploie une solution neutre de permanganate, la réaction a lieu avec une quantité de ce sel qui est la moitié de celle qu'il faut si elle est acide, et le produit est du tartrate de manganèse. Une portion de l'acide tartrique est donc brûlée, tandis que l'autre reste intacte.

Le tartrate de manganèse ainsi obtenu est le sel neutre $C^4H^4MnO^6 + 2H^2O$ encore fort peu connu. C'est un sel rose, devenant plus pâle par la dessiccation et presque incolore à 100°. Il

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 477. — 1872 n° 10.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 350. — 1872, n° 8.

est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout 2,17 0/0 et le laisse déposer par l'addition d'alcool en petits cristaux durs. C'est un sel très-stable. L'auteur n'a pu obtenir le tartrate acide.

L'oxydation de l'acide oxalique par le permanganate de potasse en solution neutre ne porte que sur la moitié de cet acide; le reste se transforme en oxalate de potassium et oxalate de manganèse.

Quant à l'acide citrique, si on le traite par du permanganate neutre, il ne se forme pas d'acétone, comme cela a lieu, d'après Péan de Saint-Gilles, lorsqu'on opère en présence d'un acide minéral. La réaction est achevée dans le premier cas avec quatre fois moins de permanganate que dans le second. On obtient un produit incristallisable que l'auteur n'a pas étudié.

Sur les dérivés azoïques de la résorcine, par **M. G. WESELSKY** (1).

Nous avons déjà rendu compte du travail de l'auteur; seulement il vient de le publier *in extenso* et il rectifie la formule du corps qu'il avait décrit sous le nom de déhydro-diazorésorcine. Cette substance serait un dérivé acétylé de la diazorésorufine, qui aurait fixé en même temps huit atomes de chlore. Il lui assigne par conséquent la formule

$$C^{48}H^{30}Az^{4}Cl^{8}O^{18}.$$

Le produit de l'action de l'acide azotique sur cette substance renfermerait :

$$C^{48}H^{18}Az^{14}Cl^{12}O^{33}.$$

Recherches sur l'orcine, par **M. J. STENHOUSE** (2).

Dérivés chlorés et bromés de l'orcine. — L'auteur a déjà indiqué sommairement (3) le mode de préparation et les principaux caractères de la *pentachlororcine* $C^7H^3Cl^5O^2$. Pour la préparer par le chlorate de potasse, on ajoute alternativement et par petites portions, dans 35 part. d'acide chlorhydrique de 1,17 de densité, maintenu froid, 2 part. d'orcine dissoute dans 7 part. d'acide chlorhy-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 288; voyez aussi *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 168. — 1871.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 174. — 1872, n° 7.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 245.

drique et 4 part. de chlorate de potasse en poudre; ce dernier doit toujours être en excès dans la liqueur. Après 12 ou 20 heures, on recueille le produit chloré cristallisé, on le lave à l'eau, et on le purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone. La solution sulfocarbonique reste facilement sursaturée, et au moment de la cristallisation, la température s'élève au point de faire bouillir le sulfure de carbone.

La pentachlororcine cristallise dans le sulfure de carbone en prismes volumineux et incolores, fusibles à 120°,5. Elle est également soluble dans la benzine et dans l'éther, un peu dans l'alcool froid. L'alcool bouillant paraît l'altérer. Distillée avec la vapeur d'eau, elle se décompose en donnant un produit oléagineux et un produit cristallisé en aiguilles. Le premier présente l'odeur de la chloropicrine; le second est de la trichlororcine. L'acide nitrique chaud la dissout sans l'altérer; à l'ébullition, il la décompose.

Trichlororcine $C^7H^5Cl^3O^2$. — Elle se produit par l'action de l'acide iodhydrique sur la pentachlororcine; il se sépare de l'iode qu'on empêche de s'accumuler en ajoutant du phosphore rouge à l'acide iodhydrique. La trichlororcine se sépare sous la forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement. On la fait cristalliser dans l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide acétique, d'où elle se dépose en longues aiguilles incolores et transparentes. Elle est peu soluble dans le sulfure de carbone, elle l'est davantage dans la benzine et plus encore dans l'alcool et dans l'éther. Elle cristallise dans l'acide acétique bouillant en lames transparentes. Elle fond à 123° et ne peut pas être distillée, même dans le vide; cependant elle passe inaltérée avec la vapeur d'eau. Chauffée à 180° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, elle donne de l'orcine. Sa solution alcoolique, additionnée d'ammoniaque alcoolique, donne un précipité cristallin blanc dont la solution dans l'ammoniaque aqueux se colore en bleu à l'air, après qu'on y a fait agir du zinc. La coloration devient rouge par les acides.

Pentabromorcine $C^7H^3Br^5O^2$. — On ajoute par petites portions 1 gr. d'orcine en solution aqueuse concentrée à 7 part. de brome renfermées dans une fiole avec 200 part. d'eau, et l'on fait recristalliser le produit dans le sulfure de carbone, d'où il se dépose en cristaux transparents, fusibles à 126° et paraissant se décomposer par l'eau bouillante. Ses réactions sont analogues à celles de la pentachlororcine. L'acide iodhydrique faible le transforme en tribromorcine déjà connue.

Hypochlorite de pentachlororcine $C^7H^3Cl^5O^2.HClO$. — Ce produit a été obtenu par hasard en cherchant à préparer l'orcine chlorée par l'hypochlorite de chaux et l'acide chlorhydrique. On le prépare en étendant de son volume d'eau une solution de 5 gr. d'orcine dans 4 part. d'acide chlorhydrique de 1,17 de densité et en ajoutant peu à peu cette solution à une solution concentrée de chlorure de chaux maintenu en excès. Après 24 heures, il se dépose des cristaux blancs qu'on purifie par cristallisation dans la benzine. Le sulfure de carbone ne les dissout que peu. Ce composé cristallise en prismes transparents fusibles à 140°,5, solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'eau.

L'ébullition avec l'eau ou avec l'alcool le décompose. On peut le faire cristalliser dans l'acide azotique. L'auteur ne se prononce pas encore sur la constitution de ce composé.

Dérivés de la résorcine. — La *pentachlororésorcine* $C^6HCl^5O^2$ se prépare comme la chlororcine à l'acide de chlorate de potasse. L'opération doit être menée avec plus de ménagements. Elle cristallise dans le sulfure de carbone en lames incolores ou en prismes aplatis. Le produit brut paraît être un hydrate. Déshydratée, elle forme des cristaux volumineux, fusibles à 92°,5 ; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se sépare à l'état d'une masse blanche sans apparence cristalline ; c'est évidemment l'hydrate. Elle est soluble dans la benzine, le sulfure de carbone et surtout dans l'alcool et dans l'éther.

La *pentabromorésorcine* $C^6HBr^5O^2$ se prépare comme la bromorcine, en employant moins d'eau. Elle cristallise dans le sulfure de carbone en prismes incolores ou jaunâtres, fusibles à 113°,5, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans la benzine froide. L'acide iodhydrique la transforme en aiguilles qui constituent probablement la tribromorésorcine.

Sur l'alcool anisique et la méthylsaligénine, par MM. CANNIZZARO et KŒRNER (1).

Les auteurs ont fait une étude comparative de ces deux isomères. L'alcool anisique fut préparé par l'action de la potasse alcoolique sur l'aldéhyde anisique, à la température ordinaire : on ajoute de l'eau, on distille l'alcool et l'on soumet pendant quelques heures

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 436. — 1872, n° 9.

le produit à un courant de vapeur d'eau, puis on le traite par l'éther pour dissoudre l'alcool anisique.

La méthylsaligénine fut préparée en faisant bouillir avec de l'iodure de méthyle de la saligénine dissoute dans l'esprit de bois et traitée par une quantité de potasse suffisante pour produire le composé

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OK\\ CH^2OH.\end{matrix}\right.$$

On extrait facilement le produit par l'éther.

La méthylsaligénine $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OCH^3\\ CH^2.OH\end{matrix}\right.$ est un liquide oléagineux à la température ordinaire, se prenant en une masse vitreuse dans un mélange d'anhydride carbonique et d'éther. Elle bout à 247°,5, sous une pression de 765 millimètres.

Densité à 23°=1,1200; à 100°=1,0532.

L'alcool anisique est cristallisable; il fond à 25° et bout à 258°,8 (760 millim.).

Densité à 26°=1,1093; à 100°=1,0507.

Sur la matière colorante du fustet, par **M. J. KOCH** (1).

Bolley a envisagé la *fisétine*, trouvée par M. Chevreul dans le bois de fustet, comme identique à la quercétine, attribuant à une matière colorante rouge qui l'accompagne la réaction différente qu'elle présente avec le chlorure stanneux et la potasse. L'auteur est arrivé pour la fisétine, parfaitement débarrassée de la matière colorante rouge, à la formule $C^{15}H^{10}O^6$, qui a été contrôlée par l'analyse d'un dérivé acétylé

$$C^{15}H^5(C^2H^3O)^5O^6.$$

La fisétine, de même que la lutéoline, contient donc un atome d'oxygène de moins que l'acide quercétique, et représente en quelque sorte son aldéhyde. Traitée par la potasse fondue, elle a donné en trop petite quantité pour être analysées, des aiguilles blanches, présentant la réaction caractéristique de l'acide quercétique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 285. — 1872, n° 6.



CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur l'essai quantitatif du bismuth, son extraction et sa séparation du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine et du plomb, par **M. H. TAMM** (1).

Extraction et essai du bismuth. — Si le minerai est pur et formé de bismuth métallique, d'oxyde, de sulfure ou de carbonate, ou si l'on a affaire à un mélange de carbonate, de sulfate et d'oxychlorure, il suffit de le fondre avec du charbon en poudre et un flux facilement fusible (mélange de 2 part. de carbonate alcalin et de 1 part. de sel marin) auquel on ajoute un peu de cyanure de potassium ou, en grand, du charbon de bois.

Minerais de bismuth riches en cuivre. — La plupart de ces minerais sont sulfurés. La réaction sur laquelle se base l'auteur pour séparer le cuivre du bismuth est la réductibilité du sulfure de bismuth par la chaleur ou les corps carbonés en présence de fondants alcalins, tandis que le sulfure de cuivre n'est pas réduit. On fond le minerai avec un mélange de chlorure de sodium, de carbonate alcalin ou de charbon de bois, auquel on ajoute un peu de fleur de soufre pour empêcher toute réduction du cuivre. Le bismuth réduit est à peu près exempt de ce dernier métal. Si le minerai est un minerai oxygéné, il suffit d'augmenter la proportion de soufre dans le mélange. On mélange alors 3 part. de minerai avec 2 à 3 part. du flux suivant :

Carbonate de soude.............	5	parties.
Sel marin......................	2	»
Soufre.........................	2	»
Charbon de bois en poudre.......	1	»

Un essai préalable montrera si l'une ou l'autre de ces proportions doit être modifiée. Il est à remarquer que la quantité de ce mélange à ajouter au minerai peut être considérablement diminuée lorsqu'on opère en grand.

Dans l'extraction du bismuth par le soufre, on éprouve une perte inévitable de bismuth d'environ 8 0/0; mais le bismuth obtenu est beaucoup plus pur. On ne peut opérer cette réduction dans un appareil en fer, ce métal agissant comme réducteur sur le sulfure de cuivre.

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 85 et 100.

L'introduction du soufre dans les opérations métallurgiques est un fait nouveau qui peut s'appliquer à d'autres cas. Si l'on fond, par exemple, un alliage de plomb et d'antimoine avec du soufre, le plomb se sulfure lentement en premier lieu, et après quelque temps on trouve un culot d'antimoine métallique, renfermant peu de plomb, sous une couche de sulfure de plomb ne retenant que peu de sulfure d'antimoine.

La méthode précédente s'applique très-bien à l'extraction du bismuth des minerais riches en cuivre; ou renfermant, outre du plomb, de petites quantités d'arsenic, d'antimoine et de cuivre. Si le cuivre est peu abondant et s'il accompagne seul le bismuth, il est plus avantageux de réduire les deux métaux et de les séparer ensuite.

Raffinage du bismuth. — Le bismuth est en général exempt de fer, ce métal passant totalement dans les scories. La *cassure* du bismuth fin est si caractéristique qu'il est en général inutile d'avoir recours à un essai. Cette cassure est brillante et rougeâtre. La cassure du bismuth arsénifère est à grandes lames et plus blanche que celle du bismuth pur. Le cuivre ne s'allie pas au bismuth et sa présence est presque toujours facile à constater. L'antimoine communique au bismuth une cassure plus nette et présentant de petites facettes cristallines. Les faces des cristaux de bismuth sont recouvertes de petits cristaux, en présence du plomb. Le soufre lui communique un ton noir.

Du reste, ces différents éléments sont faciles à caractériser par les réactifs ordinaires, et il est utile de s'assurer de leur présence pour opérer le raffinage du bismuth.

Séparation de l'arsenic et de l'antimoine. — On introduit des lames de fer doux dans le bismuth fondu sous une couche de borax, le fer se ronge rapidement par suite de sa combinaison avec l'arsenic, et l'arséniure de fer se rend à la surface et se concrète rapidement. Ce procédé ne s'applique qu'incomplétement à la séparation de l'antimoine. Cette dernière s'effectue facilement en fondant le métal avec un poids d'oxyde de bismuth deux ou trois fois plus grand que celui de l'antimoine contenu dans le bismuth. Cet oxyde est rapidement réduit, et l'oxyde d'antimoine formé s'unit au reste de l'oxyde et vient se séparer à la surface. Le bismuth ainsi obtenu est parfaitement exempt d'antimoine.

Le plomb et l'antimoine se séparent l'un de l'autre d'une manière analogue, par l'addition de litharge au métal fondu.

Séparation du cuivre. — Le bismuth provenant des minerais cuprifères renferme toujours du cuivre, même après le traitement par le soufre. La méthode employée par l'auteur pour en opérer la séparation complète est une modification de celle décrite plus haut; elle consiste à ajouter au métal fondu à basse température 1/6 de son poids de sulfocyanate de potassium. La réaction s'établit bientôt, la température s'élève au rouge clair, et le sulfocyanate brûle en lançant des étincelles bleues et brillantes. On recouvre alors le creuset et on laisse la réaction s'achever tranquillement. Quand elle est terminée, on brasse la masse avec une spatule d'argile, on laisse se solidifier le flux et on coule le métal.

Pour séparer le soufre qui peut être associé au bismuth, on emploie le fer doux exempt de carbone.

Séparation du plomb. — C'est la plus difficile, et l'auteur n'y est pas encore arrivé d'une manière complète. Le procédé est en quelque sorte mécanique et entraîne des pertes de bismuth. La raison pour laquelle les moyens chimiques sont inefficaces, c'est que les affinités respectives du plomb et du bismuth sont interverties à une température élevée, et qu'alors le bismuth sépare le plomb de ses combinaisons et s'y substitue.

Il n'existe pas de moyens pour séparer en même temps les différents métaux du bismuth, mais on peut sans inconvénient employer successivement les procédés cités plus haut. Il faut toujours commencer par la séparation du cuivre, car on enlève toujours en même temps une partie du plomb, de l'antimoine et de l'arsenic. On sépare ensuite l'antimoine, puis l'arsenic et le soufre.

Imperméabilisation des étoffes (1).

Le procédé indiqué n'est pas nouveau; il a été préconisé, il y a longtemps, par M. Balard, qui l'a remis en mémoire il y a dix-huit mois (2). Il repose sur l'emploi de l'acétate d'alumine préparé par double décomposition entre l'acétate de plomb et l'alun.

Sur la pierre artificielle et sur un mastic pour le marbre, par M. A. HIRSCHBERG (3).

M. Ransome a recommandé récemment, pour la fabrication de pierres artificielles, un mélange de ciment de Portland, de craie,

(1) *Reimanns Färberzeitung*, 1872, n° 8.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 353.
(3) *Polytechnisches Centralblatt*, t. XXVI, p. 477.

de sable, d'un peu de silice (terre à infusoires, farine fossile) et de silicate de soude. Mais il n'a pas indiqué les proportions relatives de ces éléments.

L'auteur a cherché à rétablir ces proportions et à étudier l'influence des causes météorologiques sur les matières produites. Les substances précédentes ont été mélangées dans les proportions suivantes et réduites en bouillie avec du silicate de soude :

	I	II	III
Ciment	12p	6p	9p
Craie de Meudon	6	12	6
Sable fin	6	6	6
Kieselguhr (infusoires fossiles)	1	1	1

Le durcissement s'opère dans un temps relativement court. Le n° 2 donne le produit le plus dur, et le n° 3 le grain le plus grossier. Tous les trois furent exposés aux intempéries de l'air et acquirent une dureté plus grande et une couleur blanchâtre résultant d'une séparation de silice. Ces mélanges se prêtent surtout à l'ornementation.

Le mélange n° 1 se prête en outre très-bien pour mastiquer le marbre et l'albâtre ; il durcit complétement après vingt-quatre heures. On peut en outre lui communiquer la couleur voulue.

Mastic pour verre et porcelaine, par M. Ed. LIESEGANG (1).

On fait gonfler 8 gr. de colle de poisson dans de l'eau distillée, on décante et l'on recouvre d'alcool la colle gonflée ; on favorise la dissolution en chauffant. On ajoute à la solution 4 gr. de mastic dissous dans 12 gr. d'alcool, puis 4 gr. de gomme ammoniaque en grains pulvérisée. On agite vivement, puis l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance de gélatine. Le résidu se prend par le refroidissement en une gelée solide, qu'on ramollit par la chaleur pour en faire usage. On applique ce mastic, à l'aide d'un pinceau, sur la cassure des objets, on rapproche les fragments et on maintient dans un endroit chaud, jusqu'à solidification, ce qui dure vingt-quatre heures. Avec le temps les parties rapprochées acquièrent une grande solidité.

Teinture du cuir par les matières colorantes de la houille, par M. F. SPRINGMUHL (2).

Le cuir convenablement choisi est d'abord lavé avec soin pour le

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 334.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 329. — Mai 1872.



débarrasser d'alun, puis imprégné de jaune d'œuf et étendu sur une table inclinée. On y porte alors, à l'aide d'une brosse, d'abord le mordant s'il y a lieu, puis la matière colorante en solution aqueuse. Les acides et les alcalis doivent être soigneusement évités comme mordants, et il ne faut employer que des sels neutres. De très-petites quantités d'acides déchirent le cuir; les alcalis le rendent cassant. Les sels à employer sont le bichromate de potasse, l'alun, en solution très-étendue, et les sels ammoniacaux.

Teinture en rouge. — La fuchsine soluble, dont la nuance peut être rehaussée par une petite quantité d'acide picrique, s'applique sans mordant, en solution aqueuse, à la température de 20 à 30°. La solution alcoolique de fuchsine donne de moins bons résultats.

Violet. — On emploie le violet d'aniline soluble, additionné d'un peu de sulfate d'alumine. On fait varier la nuance en ajoutant du bleu ou du rouge. Il ne faut pas employer de solution alcoolique. Le violet à l'iode fournit la plus belle nuance, mais il est moins bon teint.

Bleu. — Le bleu pénètre le cuir moins facilement que le violet, et il est difficile d'avoir une teinture égale. On opère avec une solution étendue de bleu en répétant l'application jusqu'à ce que l'on ait atteint la nuance voulue. On essaye en petit, suivant le bleu que l'on emploie, quel est le mordant qui convient le mieux (sels ammoniacaux, alun, petite quantité de bichromate). Les bleus à l'alcali donnent les plus beaux résultats; on y ajoute une trace d'acide sulfurique. On lave bien et on sèche à basse température.

Vert. — On emploie une solution concentrée de vert à l'iode; on brosse d'abord le cuir avec une solution de sulfate d'ammoniaque, on lave à l'eau et l'on applique la couleur à la température de 35° en opérant rapidement. L'acide picrique relève le vert et lui donne plus de stabilité, mais il ne faut pas l'ajouter directement au vert; on l'applique soit avant, soit après. Les autres verts donnent des résultats médiocres.

Jaune et brun. — Le jaune s'obtient de préférence avec l'acide picrique. Pour le brun, c'est celui de Girard et de Laire qui est préférable. La teinture jaune au picrate devient verte par l'application de bleu. On emploie une solution très-étendue d'acide picrique, à la température de 25°.

Le *Teinturier pratique* contient un article sur le même sujet. L'opération du tannage introduit dans le cuir du tannin dont la présence est nuisible à l'application de beaucoup de couleurs dont il empêche la fixation ou dont il modifie la nuance.

Le *bleu de Lyon*, qui n'est soluble que dans l'alcool, se fixe difficilement sur le cuir. Le *violet d'aniline* cède plus facilement au cuir le rouge qu'il contient que le bleu. On a cherché à remédier à cet inconvénient en appliquant d'abord de l'indigo, puis de la fuchsine; mais le résultat obtenu n'est pas durable. Les couleurs d'aniline dites *dahlia*, *Primula*, *Victoria*, étant solubles dans l'eau, se prêtent très-bien à la teinture du cuir; comme elles sont alcalines, il faut aciduler le bain. Le *bleu de Mulhouse* s'applique aussi très-bien et fournit un beau violet par l'application subséquente de fuchsine.

Le *violet de nuit* se fixe très-bien. On le dissout dans de l'eau acidulée d'acide acétique ou d'un peu d'acide sulfurique. Le *brun orange* donne de belles nuances; il nécessite l'emploi de mordants.

Le *noir d'aniline* n'a pas encore été appliqué sur cuir; la température élevée qu'exige l'oxydation y est un empêchement.

Revue des brevets métallurgiques français.

91552. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier.* SHERMAN, 26 janvier 1871.

D'après ce brevet, l'emploi de l'iode ou de composés iodés dans le traitement de la fonte ou de l'acier permettrait d'éliminer les impuretés. Ces substances sont ajoutées soit dans le bain métallique en fusion, soit dans les moules où s'opère la coulée. La quantité d'iode employée par l'auteur varie de $0^{gr},648$ à $3^{gr},240$ par $45^{k},354$ de fonte, fer ou acier.

91578. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer malléable et de l'acier.* RIDLEY, 18 février 1871.

Le procédé breveté consiste à ajouter au métal fondu, pour en augmenter la qualité, du plomb métallique, de l'oxyde rouge ou des sels de plomb. Cette addition se fait dans le four à puddler, dans les fours de fusion ou dans les convertisseurs Bessemer. Sans vouloir indiquer de proportions absolues, l'auteur déclare qu'en ajoutant 1 kilogr. de plomb par 56 kilogr. de fonte de qualité inférieure, on obtiendrait de très-bon fer.

91464. — *Perfectionnements dans les dépôts électro-galvaniques d'étain sur métaux, applicables aussi pour préserver de l'oxydation et du terne les surfaces d'argent.* BINGHAM, 27 février 1871.

Le dépôt s'opère sous l'influence de l'électricité dans une liqueur contenant du protoxyde d'étain, du cyanure de potassium et de la

chaux hydratée. Le bain est maintenu à la même concentration au moyen d'une anode soluble formée par une lame d'étain.

91593. — *Système de coulage des métaux en présence d'un gaz réducteur, afin d'éviter les oxydations.* Bollée, 2 mars 1871.

L'auteur propose à cet effet l'emploi du gaz de l'éclairage, additionné au besoin d'un excès d'hydrogène.

91522. —*Emploi en métallurgie de creusets-moules ayant la forme et les dimensions des pièces que l'on veut obtenir.* Théron et Vaillant, 11 mars 1871.

Les auteurs indiquent diverses dispositions permettant d'arriver à ce résultat : généralement le moule est creusé dans la sole même du four de fusion. Les pièces que l'on en extrait peuvent être portées directement (après solidification) au laminoir ou au marteau-pilon pour recevoir la dernière façon, en économisant le réchauffage.

91494. — *Perfectionnements dans les moyens et appareils pour la réduction des minerais de fer et pour les préparer à la réduction.* Blair, 11 mars 1871.

Le procédé consiste à insuffler le minerai pulvérisé dans des gaz réducteurs chauds, de manière à mettre toutes ses particules en contact avec le gaz. Le minerai peut être mélangé de matières carbonées pour faciliter sa réduction. Nous sommes obligés de renvoyer au brevet même pour la description des fours où se fait l'opération.

91698. — *Perfectionnements dans les moyens d'extraction ou de séparation des métaux de leurs silicates.* Kagenbusch, 27 avril 1871.

Les silicates sont fondus, grillés, coulés dans l'eau froide, séchés, fondus avec castine, soude, sel ammoniac, borax, etc., et agités avec une tige de laiton pour les décomposer par l'électricité, etc.

90123. — *Procédé perfectionné d'affinage et de purification de la fonte, pour la fonderie et autres usages.* Henderson, addition du 29 avril 1871, au brevet du 27 mai 1870.

D'après ce brevet, en traitant la fonte par de la chaux fluatée ou des fluorures en combinaison avec des oxydes, on éliminerait le silicium, le soufre et le phosphore. On emploie généralement 40 p. de chaux fluatée par 14 p. de silicium contenu dans le métal, et des oxydes en quantité convenable pour oxyder le soufre, le phosphore et la quantité de carbone que l'on veut éliminer. Les oxydes les plus employés sont ceux de manganèse.

91776. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier.* NES, 2 mai 1871.

L'auteur, par ses nouveaux procédés, obtiendrait un acier nouveau doué de qualités spéciales, qu'il appelle *acier-silicon*, caractérisé par ce fait que la proportion de silicium par rapport au carbone n'y est pas moindre que 1 à 2. Ce résultat serait obtenu en affinant de la fonte fondue dans un four au moyen de minerai de fer magnétique siliceux renfermant 42,30 pour 100 de silice et 36,18 pour 100 de fer. On obtiéndrait aussi l'aciération par concentration en plongeant du fer dans un bain formé avec ce minerai, des cendres et des scories, jusqu'à ce qu'il soit amené àu rouge blanc. Ce minerai sert également à la purification de la fonte : « Il enlève le soufre et le phosphore qui ont une affinité décidée pour la silice. » L'auteur se réserve également l'emploi de l'électricité pour améliorer la qualité de l'acier, etc.

91803. — *Perfectionnements dans la fabrication du fer et de l'acier.* HINDE, 22 mai 1871.

Le point essentiel de ce brevet consiste dans la réduction des minerais de fer sans les fondre. Le minerai de fer est séché, calciné, réduit au moyen de gaz réducteurs, puis fondu ou mis en loupe postérieurement dans des appareils pour la description desquels nous renvoyons au texte même du brevet.

91913. — *Perfectionnements apportés dans la réduction des minerais de fer et la fabrication de l'acier fondu.* SIEMENS, 13 juin 1871, et certificat d'addition du 26 février 1872.

Ce brevet comprend surtout la description des appareils ayant rapport aux brevets pris par l'inventeur les 7 mai et 13 juin 1870, et n'en est, pour ainsi dire, que le développement.

La méthode de traitement proposée repose sur l'emploi des générateurs à gaz modifiés de la façon suivante. La cavité qui forme le cendrier est fermée par une plaque de fonte percée d'une ouverture traversée par un tube servant à injecter de l'air soufflé. Ce courant d'air est obtenu au moyen d'un dégagement de vapeur produisant un entraînement d'air, de même que dans l'injecteur Giffard, le courant de vapeur produit un entraînement d'eau. La vapeur arrive dans le tube injecteur par un orifice annulaire ayant à peu près le diamètre du tube et formé par deux surfaces coniques dont les génératrices sont légèrement inclinées sur l'axe de ce dernier. Cette vapeur peut être produite au moyen d'une chaudière placée

dans le générateur même. La pression d'air ainsi déterminée peut aller jusqu'à $\frac{3}{4}$ d'atmosphère; la quantité de gaz fournie par un gazogène peut être doublée dans le même temps, et l'on peut y brûler des houilles anthraciteuses qu'il serait difficile d'utiliser sans cette modification.

Le minerai, en fragments de grosseur supérieure à celle d'une noix, est introduit, mélangé ou non, avec des agents réducteurs, dans une cornue prismatique de 5 m. de hauteur située immédiatement au-dessus du générateur et munie vers le milieu de sa hauteur d'ouvertures par lesquelles entre l'air chauffé par son passage à travers des carneaux environnant la cornue. Les gaz sont ainsi brûlés dans la moitié supérieure de la cornue et échauffent le minerai; le minerai chauffé est réduit dans la partie inférieure par les gaz réducteurs provenant du générateur. De temps à autre on laisse écouler le minerai réduit ou éponge de fer en fragments dans des moules dans lesquels on verse ensuite de la fonte en fusion, de manière à remplir les cavités entre les morceaux de minerai réduit et former un lingot compacte. L'inventeur produit également une autre sorte de lingots en réduisant dans un four spécial la partie la plus menue des minerais, et enfin une troisième sorte en employant de la fonte manganésifère au lieu de fonte ordinaire.

Ces trois sortes de lingots mélangés en proportion convenable, de manière à obtenir, comme moyenne, une teneur donnée de carbone, sont fondus dans un four à réverbère chauffé au gaz, dont la sole est formée de sable quartzeux mélangé d'une faible proportion de verre pilé. La masse étant fondue et recouverte de laitier ou de scorie, on détermine, en en prélevant des prises d'essai, la quantité de fonte, de riblons ou de fonte manganésifère qu'il faut y ajouter pour obtenir un métal de composition donnée. Le métal est alors coulé dans des moules.

L'inventeur propose également l'emploi de son injecteur d'air pour remplacer les machines soufflantes des hauts fourneaux. Mais comme dans ce cas la présence d'une quantité notable de vapeur d'eau peut présenter des inconvénients, il condense la vapeur au moyen d'injection d'eau froide et passage du gaz à travers une masse de coke. De là les gaz passent dans les appareils à air chaud, puis enfin se rendent aux tuyères.

D'autre part, pour utiliser une certaine quantité d'oxyde de carbone qui est perdue dans les hauts fourneaux à gueulard ouvert, malgré la prise de gaz, l'inventeur propose d'injecter dans la partie

du lit de fusion située au-dessus de la prise de gaz un courant d'air qui brûle l'oxyde de carbone et échauffe la masse, ce qui permettrait de diminuer la hauteur des hauts fourneaux.

L'auteur termine en déclarant qu'il désire s'assurer la propriété du procédé d'injection d'air qu'il décrit « pour toutes les applications dont il est susceptible » (1).

92020. — *Mode de traitement des minerais de fer et leur conversion directe en acier, applicable aussi aux autres minerais métalliques.* BOISTEL, 19 juin 1871.

Ce traitement consiste à fondre d'abord le minerai « dont le laitier se sépare par voie de densité, » puis, après s'être débarrassé de la surabondance des laitiers, à faire agir à l'intérieur du « bain d'oxyde de fer liquide » des gaz réducteurs portés préalablement à une haute température.

91930. — *Appareil aéro-désazoteur.* DENY, 3 juillet 1871.

Cet appareil a pour but d'utiliser la forte solubilité de l'oxygène dans l'eau, relativement à celle de l'azote, pour enrichir l'air en oxygène ; on procède par dissolutions successives sous pression. Le gaz extrait de l'eau s'enrichit en oxygène à chaque opération.

91975. — *Système de décrassage des hauts fourneaux.* MINARY, 8 juillet 1871.

Ce brevet est le complément de celui du 18 octobre 1863, d'après lequel, en recevant les laitiers fondus au sortir des hauts fourneaux dans de l'eau, ils se désagrégent sous forme d'une espèce de sable qui peut être facilement extrait, et recevoir diverses applications. D'après ce nouveau brevet, l'auteur reçoit le laitier fondu dans un courant d'eau qui le désagrége et l'entraîne au loin. Une sorte de robinet spécial refroidi par un courant d'eau permet de régler l'écoulement du laitier.

92197. — *Procédé de fabrication économique de fers et d'aciers homogènes, trempés, pulvérisés, fondus et corroyés au bois ou à la houille, à grande production, au moyen d'appareils à flamme renversée, à double grille, avec canal générateur, régulateur et bassin de fusion.* DORMOY, 15 juillet 1871.

(1) Nous ferons remarquer que l'entraînement de l'air au moyen d'un courant de vapeur a déjà reçu un certain nombre d'applications, notamment dans la coupellation des plombs d'œuvre et dans la marine, pour l'entraînement des cendres provenant des foyers des chaudières.

Les points principaux de ce brevet consistent dans l'emploi de la matière obtenue en projetant dans de l'eau le fer ou l'acier au moment où il commence à prendre forme. Cette opération le rend cassant et permet de le pulvériser. Sous cette forme on lui fait subir divers traitements dans des fours spéciaux pour la description desquels nous renvoyons au brevet original.

92297. — *Perfectionnements dans l'art d'émailler la fonte et le fer*. Godin, 24 juillet 1871.

Ces nouveaux procédés sont destinés à remplacer l'émaillage au moyen de matières contenant du plomb, de la baryte ou de l'arsenic, qui présentent de graves dangers au point de vue de la santé des ouvriers. L'inventeur prépare d'abord un émail incolore servant de base aux émaux opaques ou colorés, en fondant ensemble :

Sable........................	15 parties.
Borax........................	40 »
Sel de soude anhydre...........	10 »
Acide borique..................	10 »
Oxyde de zinc..................	10 »

On peut le rendre opaque en y ajoutant 14 parties d'oxyde d'étain. On obtient un émail noir en ajoutant au mélange ci-dessus :

Oxyde de manganèse............	2 parties.
Oxyde de cobalt................	0,600

Ces émaux s'appliquent en les réduisant en poudre fine et les tamisant sur les objets en fonte ou en fer portés à une température suffisante. On peut les appliquer également en les disposant par couche sur les objets à émailler et produisant la vitrification par la chaleur. L'auteur décrit divers procédés permettant d'obtenir des effets particuliers au moyen d'émaux colorés. Il donne également, au sujet de nouveaux fours de cuisson, des détails que nous ne pouvons que signaler.

84100. — *Procédé perfectionné de fabrication de l'acier*. Moysan, addition du 31 juillet 1871 au brevet du 11 février 1869.

Ce procédé continu a pour but de cémenter ou carburer, au moyen d'oxyde de carbone, d'hydrogène carboné ou de vapeurs combustibles, le fer en morceaux chauffé à une haute température dans un four à cuve, et à le fondre dans un creuset communiquant avec le four par la combustion de ces gaz ou vapeurs.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 19 JUILLET 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

Sont nommés membres résidants : M. Louis HERRERA, M. Henri d'ARNEVILLE et M. CAILLOT.

Sont nommés membres non résidants :

M. COLLEY, de Moscou ;

M. Beverley BURTON, de Philadelphie ;

M. le Dr A. ATTERBERG, de Stockholm ;

M. Constantin ZIALINSKI, ingénieur-technologique ;

M. PONOMAREFF ;

M. MUSCULUS, pharmacien à Soultz-sous-Forêt (Alsace).

M. CARLES envoie une note sur un nouveau procédé quinimétrique.

M. GUIGNET communique le résultat de ses recherches sur une combinaison de l'*acide carminique* avec la chaux.

Cette combinaison est d'un noir foncé, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble en rouge dans l'acide acétique, qui l'abandonne sous sa première forme par l'évaporation.

Elle se produit par l'action de la décoction de cochenille sur les sels de chaux et notamment sur le bicarbonate. On peut en retirer de l'acide carminique tout à fait pur.

Les sels de chaux étaient exempts de toute trace de fer. Les sels de ce métal donnent aussi des combinaisons noires avec l'acide carminique.

M. MAUMENÉ cite parmi les nombreux exemples à l'appui de sa théorie l'action du permanganate de potasse sur la glycérine, action qui donne naissance à deux acides nouveaux.

M. JUNGFLEISCH objecte à M. Maumené qu'il a plusieurs fois

oxydé la glycérine par le permanganate, et qu'il n'a jamais observé les produits que signale M. Maumené; par contre il a toujours eu de l'acide glycérique.

M. Maumené répond qu'il n'a jamais obtenu ce dernier acide.

M. Wurtz entretient la Société de la préparation de l'aldol et de quelques propriétés nouvelles de ce corps. Il discute les objections récemment faites par M. Kolbe (1) aux vues qu'il avait exprimées sur les fonctions chimiques de ce corps. Il annonce l'intention de soumettre les observations de ce chimiste à une critique approfondie, aussitôt qu'il aura terminé ses expériences et qu'il sera en état de présenter un tableau complet des propriétés de l'aldol. La difficulté du sujet ne permet pas que cette œuvre soit accomplie du premier coup.

M. Riban, à l'occasion de la communication de M. Wurtz, parle de l'action de la lumière sur l'aldol qui, après un certain temps d'insolation, ne donne plus d'aldéhyde crotonique. Il indique ensuite la disposition qu'il adopte pour la distillation de l'aldol dans le vide en régularisant celui-ci par l'intermédiaire d'un tube capillaire.

M. Bourgoin expose les résultats de ses recherches sur l'acide monobromomaléique obtenu à l'aide de l'acide succinique bibromé, selon la méthode de M. Kekulé. Chauffé à 120° avec un équivalent de potasse, le bromomaléate de potasse en solution concentrée est presque entièrement détruit. Il se forme de l'acide carbonique en abondance, et les tubes contiennent des cristaux de bicarbonate de potasse. La solution contient du carbonate et du bromure de potassium, ainsi qu'une petite quantité d'un sel organique particulier.

Le même sel perd complétement son brome à froid, quand on l'agite avec de l'oxyde d'argent.

L'auteur continue l'étude de ces réactions qu'il n'a mentionnées que pour prendre date.

M. Henninger communique plusieurs notes de M. Ossikovszky. La première porte sur des essais de synthèse de l'acide mésoxalique, notamment par l'action de l'amalgame du sodium sur un mélange de chloroxycarbonate et de chloroxalate d'éthyle.

La seconde, de MM. Ossikovszki et Barbaglia, a trait à l'acétyloxamate d'éthyle obtenu par l'action de l'acétamide sur le chloroxalate d'éthyle.

La dernière enfin contient quelques faits relatifs à la guanidine et à

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 465. — 1872, n° 10.

la préparation de cette base par la méthode de M. Bannow : action de l'alcool ammoniacal sur l'iodure de cyanogène. La guanidine se dédouble facilement, en fixant les éléments de l'eau, en ammoniaque et urée.

M. Henninger fait remarquer que M. Bouchardat a déjà constaté la facilité avec laquelle se fait ce dédoublement.

M. Wurtz cite à cette occasion des tentatives qu'il a faites autrefois et qui sont restées infructueuses, pour transformer l'urée en guanidine par l'action de l'ammoniaque.

M. Grimaux ajoute quelques faits relatifs aux dérivés du tétrachlorure de naphtaline, dont il a déjà entretenu la Société.

M. Le Bel a réussi à préparer l'alcool isohexylique en passant par l'acide sulfo-isohexylique. Celui-ci a été obtenu en faisant passer dans de l'acide sulfurique concentré et placé dans un mélange de glace et de sel, les essences pyrogénées du pétrole de Péchelbronn, bouillant à 60-70°. L'isohexylalcool bout entre 135 et 140° et renferme encore un peu de carbure. Dans ces opérations il se produit en même temps une polymérisation.

M. Le Bel décrit ensuite la disposition qu'il a adoptée avec avantage depuis deux ans pour la distillation fractionnée des carbures pyrogénés. C'est un appareil distillatoire à deux boules, perfectionné. Le volume des boules doit être au moins le tiers de celui de l'appareil à distiller. Au-dessous de ces boules, dans la partie cylindrique, est placée une toile métallique enroulée, dans laquelle passe un tube montant jusqu'au tiers de la boule et recourbé audessous de la toile métallique. Il sert au reflux du liquide condensé dans la boule. La distillation est continue.

M. Jungfleisch expose la suite de ses expériences sur la transformation de l'acide tartrique ordinaire en acide paratartrique.

M. Schutzenberger communique une note de M. Ponomareff concernant la synthèse de l'acide parabanique par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur un mélange d'acide oxalique et d'urée.

M. Montgolfier a répété les expériences de M. Kachler sur l'acide camphique, que ce dernier regarde comme de l'acide campholique impur. Il établit que cet acide, découvert autrefois par M. Berthelot, est un composé pur, parfaitement exempt d'acide campholique. Il ajoute quelques mots sur la préparation de l'acide camphoronique décrit par M. Kachler.

M. le Président annonce à la Société que l'Association scientifique de France tiendra sa première session à Bordeaux du 5 au

12 septembre. Il invite MM. les membres qui désireraient y participer à prendre connaissance des statuts de l'Association chez M. Masson, 17, rue de l'École-de-Médecine. M. le Président ajoute que le bureau de la Société sera directement invité à participer à la session.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Mémoire sur les composés phosphoplatiniques, par MM. P. SCHUTZENBERGER et FONTAINE (3e partie).

Action du zinc sur l'éther éthylphosphoplatineux. — Une solution alcoolique de l'éther éthylphosphoplatineux traitée à chaud par des copeaux de zinc, en présence de l'acide chlorhydrique libre, passe rapidement au brun foncé. Après un certain temps de contact, le liquide filtré donne, par addition d'eau, un précipité floconneux noirâtre. Ce précipité, lavé à l'eau et séché dans le vide, se transforme en une poudre brune. Cette dessiccation, même dans le vide, est accompagnée d'une altération sensible, car le produit, d'abord complétement soluble dans l'alcool, ne le reste plus que partiellement, d'une manière d'autant plus sensible que la température à laquelle la dessiccation s'opère est plus élevée. On arrive à de meilleurs résultats en évaporant dans le vide une solution alcoolique du corps brun; il reste une matière amorphe, résineuse, cassante, presque noire.

Ce composé ne contient plus de chlore, ou des traces seulement.

Les analyses faites sur des produits provenant de diverses opérations n'ont pas donné des résultats très-concordants, ce qui tient à l'altérabilité du produit et à la difficulté de le purifier.

Il en ressort cependant d'une manière évidente que la substance ne contient plus que 4 atomes de carbone pour 1 atome de platine.

La seule formule qui se laisse déduire des résultats analytiques serait :

$$[Ph(C^2H^5O)^3Pt]^2Pt \quad \text{ou} \quad Ph^2(C^2H^5O)^6Pt^3.$$

1° Matière : 0,352; Platine, 0,228;
2° » 0,807; » 0,513;
3° » 0,730; Ac. carbonique, 0,417; Eau, 0,197;
4° » 1,534; Ac. carbonique, 0,852; Eau, 0,441;
5° » 1,0175; Ac. carbonique, 0,522; Eau, 0,257;
6° » 0,244; Pyrophosphate de magnésie, 0,0585.

		Calculé.	I	II	III	IV	V	VI
Ph^2...........	62	6,71	»	»	»	»	»	6,66
C^{12}...........	144	15,60	»	»	15,57	15,2	13,90	»
H^{30}...........	30	3,2	»	»	2,99	3,1	2,80	»
O^6............	96	»	»	»	»	»	»	»
Pt^3...........	591	64,03	64,7	63,5	»	»	»	»
	923							

D'autres analyses ont donné moins de carbone et d'hydrogène; dans ce cas l'altération était plus sensible par la formation d'une plus grande quantité de matière insoluble dans l'alcool.

Ainsi on a trouvé:

Matière : 1,405; Ac. carbonique, 0,679; Eau, 0,3235	Carbone p. 100.....	13,17
	Hydrogène.........	2,56
Matière : 0,722; Ac. carbonique, 0,3235; Eau, 0,1635	Carbone p. 100.....	12,2
	Hydrogène.........	2,51
Matière : 0,582; Pyrophosphate de magnésie, 0,106;	Phosphore p. 100	5,08

Le composé $Ph^2(C^2H^5O)^6Pt^3$ se formerait d'après l'équation

$$3(Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2) + Zn_2^3 = 3(Zn_2Cl^2) + Ph(C^2H^5O)^3 + Ph^2(C^2H^5O)^6Pt^2.Pt.$$

Le zinc réagit aussi à froid sur la solution alcoolique neutre de l'éther phosphoplatineux. On obtient également un liquide brun, qui, séparé du zinc en excès après quelques heures de contact, filtré et versé dans l'eau, a fourni un dépôt floconneux brun plus clair que le premier. Celui-ci, lavé à l'eau, séché dans le vide, a été redissous dans l'alcool absolu; la solution filtrée a été évaporée à siccité dans le vide. Il est resté une masse brune amorphe, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

Ce produit contient du zinc éliminable par l'acide chlorhydrique. Il a donné à l'analyse les nombres suivants:

1° Matière : 0,652; Platine, 0,330; Oxyde de zinc, 0,066.
2° » 0,375; » 0,196; » » 0,033.
3° » 0,390; » 0,198.
4° » 0,703; Ac. carbonique, 0,393; Eau, 0,161.

Le platine et le zinc répondent assez bien à la formule

$$(Ph(C^2H^5O)^3Pt)^2Zn_2.$$

Mais le carbone et l'hydrogène sont trop faibles. Il est probable que pendant la dessiccation le produit s'altère partiellement en

perdant une certaine proportion d'éthyle sous une forme ou sous une autre.

		Calculé.	I	II	III	IV
Ph^2....................	62	»	»	»	»	»
C^{12}....................	144	18,20	»	»	»	15,24
H^{30}....................	30	3,79	»	»	»	2,56
O^6....................	96	»	»	»	»	»
Pt^2....................	394	49,81	50,61	52,12	50,6	»
Zn....................	65	8,21	8,12	8,7	»	»
	791					

La formation d'un composé semblable s'explique naturellement par l'équation

$$2(Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2)+Zn''_2=2(Zn''Cl^2)+(Ph(C^2H^5O)^3Pt)^2Zn''.$$

Une solution alcoolique d'éther éthylphosphoplatineux brunit immédiatement lorsqu'on y ajoute une solution alcoolique de potasse. Il se dépose du chlorure de potassium, et l'eau en précipite des flocons bruns, qui, lavés à l'eau et séchés dans le vide, se réduisent en une masse pulvérulente brune, spontanément inflammable au contact de l'air. Si, au lieu de sécher les flocons, on les dissout dans l'alcool et si on laisse évaporer dans le vide, on obtient une masse amorphe, noire, friable et beaucoup moins altérable.

Ce produit a fourni à l'analyse :

1° Matière ; 0,391 ; Platine, 0,231 ;
2° » 0,6325 ; Ac. carbonique, 0,348 ; Eau, 0,1705 ;

nombres pouvant conduire à la formule $(PhO(C^2H^5O)^2Pt)^2O$.

La formule $PhO(C^2H^5O)^2Pt$ donne des nombres plus rapprochés.

		Calculé.	I	II
Ph^2............	62	»	»	»
O^7............	112	»	»	»
C^8............	96	14,07	»	15,00
H^{20}............	20	2,92	»	2,99
Pt^2............	394	57,66	59,08	»
	684			

La réaction génératrice serait donc :

$$2(Ph(C^2H^5O)^3PtCl^2)+4(KHO)=4ClK+2H^2O+(C^2H^5)^2O+PhO(C^2H^5O)Pt^2)^2O.$$

Nous ne donnons ces formules aux composés bruns amorphes obtenus par l'action du zinc ou des alcalis sur l'éther éthylphosphoplatineux, qu'avec une certaine réserve, et plutôt comme une

traduction abrégée des analyses et l'interprétation la plus probable de ce qui se passe dans ces réactions que comme l'expression absolue de la vérité. L'état amorphe, la coloration noire et la grande altérabilité de ces produits ne nous ont pas permis, malgré des efforts multipliés, d'arriver à une solution plus rapprochée.

Éther amylphosphoplatineux. — Les dérivés amyliques ont été étudiés par M. Risler.

Il est facile de s'assurer que le chlorure phosphoplatineux agit sur l'alcool amylique dans le même sens que sur l'alcool ordinaire. Les deux corps s'échauffent au contact en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Si l'on opère avec un excès d'alcool amylique, le chlorure phosphoplatineux s'y dissout assez rapidement; mais il est alors très-difficile de se débarrasser de l'alcool amylique en excès, qui est insoluble dans l'eau comme l'éther résultant. On peut, il est vrai, chasser cet excès par une évaporation prolongée au bain-marie, jusqu'à disparition de toute odeur amylique, après avoir préalablement lavé le liquide à l'eau pour éliminer l'acide chlorhydrique. Il reste alors une masse épaisse visqueuse, foncée en couleur et n'offrant que peu de gages de pureté.

On arrive à des résultats à peu près semblables, en ajoutant à une solution de 1 molécule de chlorure phosphoplatineux dans la benzine, 3 molécules d'alcool amylique, lavant à l'eau et évaporant à une douce chaleur dans un courant d'air. Le produit épais visqueux qui reste est aussi trop impur et trop foncé pour qu'il ait semblé prudent de le soumettre à l'analyse. On a cherché à déterminer la composition de cet éther en le transformant en composé ammoniacal. Le produit visqueux se dissout, en effet, en partie dans l'ammoniaque caustique. A chaud et par la concentration de la solution claire et incolore, on obtient des cristaux blancs en feuillets nacrés, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les matières brunes qui souillaient l'éther restent au fond du vase sous forme d'une masse gluante assez abondante; aussi le rendement en cristaux est-il peu considérable.

On arrive à de meilleurs résultats en dissolvant l'éther amylphosphoplatineux impur dans l'alcool, saturant la solution par l'ammoniaque et ajoutant de l'eau.

Le liquide dépose une masse gluante jaune-brun, adhérant aux parois du vase, et le liquide clair et incolore qui surnage fournit

après concentration les mêmes cristaux en feuillets nacrés blancs, mais plus abondamment.

Ces cristaux séchés dans le vide ont donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$Ph(HO)(C^5H^{11}O)^2Pt.Az^2H^4.ClH,$$

correspondant au monochlorhydrate éthylique décrit plus haut :

$$Ph(HO)(C^2H^5O)^2Pt.Az^2H^4.ClH.$$

La production de ce sel peut s'expliquer de deux manières :

1° Si l'éther amylique formé par l'action du chlorure phosphoplatineux a pour formule

$$Ph(C^5H^{11}O)^3PtCl^2,$$

correspondant à celle de l'éther éthylphosphoplatineux, on aurait :

$$Ph(C^5H^{11}O)^3PtCl^2+Az^2H^6=Ph(OH)(C^5H^{11}O)^2PtAz^2H^4.ClH+C^5H^{11}Cl.$$

Dans ce cas, en faisant réagir l'ammoniaque sur cet éther, on obtiendrait des quantités sensibles de chlorure d'amyle ; or les recherches les plus minutieuses n'ont pu en déceler des traces dans cette réaction. Il est donc plus probable que :

2° Dans l'action du chlorure phosphoplatineux sur l'alcool amylique il se produit immédiatement une décomposition de l'éther, d'après les équations :

[1] $$PhCl^3PtCl^2+3(C^5H^{11}.HO)=3ClH+Ph(C^5H^{11}O)3PtCl^2;$$

[2] $$Ph(C^5H^{11}O)^3PtCl^2=C^5H^{11}Cl+PhO(C^5H^{11}O)^2PtCl.$$

Le composé $PhO(C^5H^{11}O)^2PtCl$ fixerait alors Az^2H^6 pour donner le chlorhydrate cristallisé.

Cette interprétation est corroborée par le fait que dans l'action de poids équivalents de chlorure phosphoplatineux (solution benzinique) et d'alcool amylique (1 molécule $PhCl^3PtCl^2$ + 3 molécules $C^5H^{12}O$) le liquide conserve une forte odeur amylique.

Quoi qu'il en soit, les cristaux formés par l'ammoniaque sont loin de représenter la masse principale des produits platiniques engendrés, une grande proportion restant insoluble dans l'ammoniaque sous forme d'une masse épaisse gluante qui n'a pu être examinée.

Analyse des cristaux séchés dans le vide :

1° Matière : 0,374; Platine, 0,155;
2° » 0,322; Platine, 0,129;
3° » 0,297; Pyrophosphate de magnésie, 0,070;
4° » 0,3555; Platine du chloroplatinate d'ammoniaque, 0,146;
5° » 0,225; Chlorure d'argent, 0,670;
6° » 0,2655; Ac. carbonique, 0,249; Eau, 0,147.

$Ph(HO)(C^5H^{11}O)^2PtAz^2H^4.ClH.$	Calculé.		I	II	III	IV	V	VI
Ph.........	31	6,35	»	»	6,49	»	»	»
C^{10}.........	120	24,61	»	»	»	»	»	25,57
H^{28}.........	28	5,74	»	»	»	»	»	6,15
O^3.........	48	9,8	»	»	»	»	»	»
Pt.........	197	40,41	41,44	40,06	»	»	»	»
Az^2.........	28	5,74	»	»	»	5,80	»	»
Cl.........	35,5	7,28	»	»	»	»	7,69	»
	487,5							

Action du chlorure phosphoplatineux sur la glycérine, l'alcool allylique, l'alcool benzylique; l'ammoniaque, les ammoniaques composées. — Nous réservons pour un prochain mémoire l'étude des dérivés résultant de l'action du chlorure phosphoplatineux sur d'autres alcools mono ou polyatomiques.

Avec l'alcool allylique on obtient un éther acide cristallisable, soluble dans l'eau, et de l'acide chlorhydrique, d'après l'équation

$$PhCl^3PtCl^2 + [C^3H^5(HO)]^3 = ClH + 2(C^3H^5Cl) + Ph(C^3H^5O)(HO)^2PtCl^2.$$

Avec la glycérine il se forme également de l'acide chlorhydrique et un produit soluble dans l'eau que nous n'avons encore pu séparer de l'excès de glycérine. On a probablement :

$$PhCl^3PtCl^2 + C^3H^5_{'''}(HO)^3 = 3ClH + Ph(C^3H^5_{'''}O^3)PtCl^2.$$

L'ammoniaque ainsi que l'éthylamine et la toluidine agissent sur le chlorure phosphoplatineux en donnant des produits qui paraissent définis, mais qui n'ont pas encore été étudiés.

Si nous parlons ici de ces réactions, c'est pour prendre date et nous en réserver l'examen.

ACIDE PHOSPHOPLATINIQUE.

$Ph^2(HO)^6PtCl^2$.

L'acide phosphoplatinique et les composés dont il sera question plus loin dérivent du chlorure phosphoplatinique $Ph^2Cl^6PtCl^2$ (voir

plus haut) par des réactions parallèles à celles qui fournissent les composés platineux.

Pour réussir dans la préparation de l'acide phosphoplatinique, il est nécessaire d'opérer en hiver à une basse température, car il se décompose avec une extrême facilité en dégageant de l'acide chlorhydrique et en laissant un acide plus stable $Ph^2O(HO)^5PtCl$.

Dans toutes les préparations faites en été nous n'avons obtenu que ce dernier corps.

Le chlorure phosphoplatinique pur, placé dans une capsule ouverte, est abandonné à lui-même, sous une cloche dont les bords plongent dans l'eau contenue dans une assiette et conservée dans un endroit frais. Lorsque la masse est tombée en déliquescence et s'est transformée en un liquide sirupeux jaune clair, on dispose la capsule dans le récipient d'une machine pneumatique au-dessus de deux vases contenant l'un de la chaux, l'autre de l'acide sulfurique.

Le liquide sirupeux perd de l'acide chlorhydrique et se prend en une masse homogène formée d'aiguilles jaune clair, extrêmement solubles dans l'eau et déliquescentes.

Analyses :

1° Matière : 1,005; Platine, 0,450;
2° » 0,7945; » 0,365;
3° » 1,130; Chlorure d'argent, 0,852;
4° » 0,7945; Pyrophosphate de magnésie, 0,410.

		Calculé. $Ph^2(HO)^6PtCl^2$	I	II	III	IV
Ph^2	62	14,35	»	»	»	14,41
H^6	6	1,38	»	»	»	»
O^6	96	»	»	»	»	»
Pt	197	45,60	44,77	45,94	»	»
Cl^2	71	16,43	»	»	16,20	»
	432					

Si la température s'élève lorsqu'on fait agir l'eau sur le chlorure phosphoplatinique ou pendant l'évaporation du liquide résultant, on obtient comme résidu un acide incolore cristallisé, moins déliquescent que le premier, qui diffère du premier par 1 molécule d'acide chlorhydrique en moins. En chauffant légèrement l'acide phosphoplatinique on observe, en effet, un dégagement notable de ClH, et il reste le même acide $Ph^2O(HO)^5PtCl$.

Analyses :

1° Matière : 1,085; Chlorure d'argent, 0,4015;
2° » 0,858; » » 0,331;
3° » 0,992; Platine, 0,477; Pyrophosphate de magnésie, 0,565;
4° » 1,383; Platine, 0,695; » » 0,740.

		Calculé. $Ph^2O(HO)^5PtCl$	I	II	III	IV
Ph...........	62	15,67	»	»	15,86	14,8
O^6...........	96	»	»	»	»	»
H^5...........	5	»	»	»	»	»
Pt...........	197	49,81	»	»	48,08	50,18
Cl...........	35,5	8,97	9,16	9,42	»	»
	355,5					

L'acide $Ph^2O(HO)^5PtCl$, étant chauffé vers 150°, perd de l'eau et se convertit en une poudre jaune clair, non déliquescente, soluble dans l'eau qui diffère du précédent par H^2O en moins,

$$Ph^2O(HO)^5PtCl - H^2O = Ph^2O^2(HO)^3PtCl.$$

Analyses :

1° Matière : 1,350; Chlorure d'argent, 0,5166;
2° » 0,757; Platine, 0,400; Pyrophosphate de magnésie, 0,461.

		Calculé. $Ph^2O^2(HO)^3PtCl$	I	II
Ph^2..................	62	16,42	»	16,85
O^5..................	80	»	»	»
H^3..................	3	»	»	»
Pt..................	197	52,18	»	52,5
Cl..................	35,5	9,41	9,46	»
	377,5			

L'acide $Ph^2O(HO)^5PtCl$ dissous dans l'eau donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, légèrement jaunâtre.

1° Matière : 1,793 (acide séché dans le vide) on a obtenu 3,452 sel d'argent.

Ce sel d'argent séché dans le vide a donné :

2° Matière : 3,441; Chlorure d'argent............. 2,349;
Platine........................ 0,803;
Pyrophosphate de magnésie.... 0,850.

Ces nombres peuvent conduire, d'une manière assez approchée, à la formule $Ph^2O(HO)(AgO)^4PtCl$.

		Calculé.		II
Ph^2..........	62	7,5	.....	6,83
O^6...........	96	»	.....	»
H............	1	»	.....	»
Pt...........	197	23,9	.....	23,33
Cl	35,5	4,3	.....	»
Ag^4..........	432	52,4	.....	51,25
	823,5			

100 p. d'acide donnent 208 de sel.
Trouvé.............. 192 »

3° Matière : 1,825 ; Chlorure d'argent correspondant au chlore, 0,162 ;
Cl p. 100 2,19.

La formule précédente exige 4,3. De plus, le sel chauffé dans un tube dégage manifestement du bioxyde d'azote. Il résulte de là que l'acide $Ph^2(HO)^5OPtCl$ a en outre échangé la moitié de son chlore contre AzO^4.

En adoptant la formule complexe

$$(PhO(HO)(AgO)^4PtCl + PhO(HO)(AgO)^4PtAzO^4),$$

ou en considérant le précipité comme un mélange de ces deux corps en proportions à peu près équivalentes, on trouve des nombres qui s'accordent bien avec les analyses.

Calculé pour cette formule :

Phosphore........................	7,4
Platine	23,6
Chlore...........................	2,12
Argent	51,6

L'acide déshydraté $Ph^2O^2(HO)^3PtCl$ donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc qui, séché dans le vide, a fourni :

1° Matière : 0,648 ; Chlorure d'argent correspondant au chlore, 0,148 ;
Chlorure d'argent correspondant à l'argent, 0,360 ;

nombres qui, calculés en centièmes, donnent :

Chlore	5,57
Argent	41,80

Ce précipité serait un mélange de

$$Ph^2O^2(AgO)^3PtCl + Ph^2O^2(HO)(AgO)^2PtCl$$

en proportions équivalentes,

Calculé d'après la somme de ces deux formules :

Chlore	5,5
Argent	41,8

ÉTHERS PHOSPHOPLATINIQUES.

Éther méthylphosphoplatinique : $Ph^2(CH^3O)^6PtCl^2$. — Ce corps s'obtient facilement en dissolvant par petites portions le chlorure $Ph^2Cl^6PtCl^2$ dans l'alcool méthylique pur et anhydre.

Après chaque addition la masse s'échauffe, et il convient de refroidir pour éviter des réactions secondaires. En ajoutant beaucoup d'eau à la dissolution, l'éther méthylphosphoplatinique se sépare sous forme de fines aiguilles cristallines blanches. On jette sur un filtre et on lave pour enlever l'acide chlorhydrique libre.

Le produit dissous dans l'alcool fournit à l'évaporation de longues et belles aiguilles prismatiques aplaties, blanches.

Ce corps est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, la benzine, fusible et décomposable par la chaleur.

Analyses :

1° Matière : 0,914; Ac. carbonique, 0,470; Eau, 0,291;
2° » 0,470; Platine, 0,184; Pyrophosphate de magnésie, 0,215;
3° » 0,452; Chlorure d'argent, 0,236.

		Composé hexaméthylique $Ph^2(CH^3O)^6PtCl^2$	I	II	III
Ph^2	62	12,01	»	12,7	»
C^6	72	13,95	14,02	»	»
H^{18}	18	3,48	3,48	»	»
O^6	96	»	»	»	»
Pt	197	38,1	»	39,1	»
Cl^2	71	13,7	»	»	12,95
	516				

L'éther méthylphosphoplatinique se dissout dans l'ammoniaque caustique. La solution incolore évaporée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique laisse une masse cristalline blanche très-soluble dans l'eau et dans l'alcool et très-déliquescente.

L'analyse de ce sel ammoniacal conduit à la formule

$$Ph^2(CH^3O)^6PtAz^2H^4.2ClH.$$

1° Matière (séchée dans le vide) : 0,830; Chlorure d'argent, 0,4295;
2° » 0,7745; Platine, 0,276;
3° » 0,795; Ac. carbonique, 0,363; Eau, 0,326;
4° » 0,7335; Ac. sulfurique normal à 1 équiv. par litre, saturé par l'ammoniaque dégagée par la chaux sodée, 2,8cc

	Calculé. $Ph^2(CH^3O)^6PtAz^2H^4.2ClH$.		I	II	III	IV
Ph^2	62	11,27	»	»	»	»
C^6	72	13,09	»	»	12,4	»
H^{24}	24	4,36	»	»	4,35	»
O^6	96	»	»	»	»	»
Pt	197	35,81		35,6	»	»
Az^2	28	5,09	»	»	»	5,34
Cl^2	71	12,90	12,80	»	»	»
	550					

Éther éthylphosphoplatinique : $Ph^2(C^2H^5O)^6PtCl^2$. — Ce corps se forme facilement par l'action du chlorure phosphoplatinique $Ph^2Cl^6PtCl^2$ sur l'alcool absolu. Les deux corps réagissent l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur; de l'acide chlorhydrique en quantités très-notables devient libre. En ajoutant de l'eau à la dissolution il se sépare une huile jaune clair ou presque incolore qui gagne le fond du vase et peut être séparée par décantation; soumise à une basse température, cette huile se fige en une masse de cristaux incolores prismatiques, de consistance un peu butyreuse, rappelant le beurre d'antimoine.

Cette masse, fondue à une douce température et abandonnée à elle-même, cristallise lentement; et avant que le tout soit figé, on peut, en décantant l'excès de liquide, mettre à nu de volumineux cristaux prismatiques appartenant aux systèmes mono ou tricliniques.

Ce corps présente à un haut degré le phénomène de surfusion.

Il a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière : 0,420; Ac. carbonique, 0,355; Eau, 0,199;
2° » 0,606; Platine, 0,199; Pyrophosphate de magnésie, 0,233;
3° » 0,373; Chlorure d'argent, 11,52;
4° » 0,788; Ac. carbonique, 0,674; Eau, 0,370.

	Calculé. $Ph^2(C^2H^5O)^6PtCl^2$.		I	II	III	IV
Ph^2	62	10,33	»	10,7	»	»
C^{12}	144	24,00	23,05	»	»	23,36
H^{30}	30	5,00	5,26	»	»	5,21
O^6	96	16,00	»	»	»	»
Pt	197	32,83	»	32,82	»	»
Cl^2	71	11,83	»	»	11,52	»
	600	100,00				

Cet éther se décompose par la chaleur comme l'éther phosphoplatineux, en dégageant de l'éthylène, du chlorure d'éthyle et en laissant un résidu de platine et d'acide phosphorique.

Il se dissout dans l'ammoniaque caustique, et la solution incolore, évaporée dans le vide, se prend en une masse cristalline blanche, soluble dans l'alcool absolu, très-déliquescente, qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

1° Matière : 0,8205; Ac. carbonique, 0,602; Eau, 0,355;
2° » 0,6175; Chlorure d'argent, 0,158;
3° » 0,6885; Ac. sulfurique normal à 1 équiv. par litre saturé par l'ammoniaque dégagée par la chaux sodée, 1,2cc.

Ces nombres conduisent à la formule

$$Ph^2O(C^2H^5O)^5Pt.AzH^3.ClH.$$

		Calculé.	I		III
Ph^2.....	62	»	»	»	»
O^6......	96	»	»	»	»
C^{10}......	120	21,71	20,0	»	»
H^{28}.....	28	5,06	4,87	»	»
Pt......	197	35,65	»	»	»
Az......	14	2,53	»	»	2,44
Cl......	35,5	6,42	»	6,3	»
	552,5				

On aurait d'après cela :

$$Ph^2(C^2H^5O)^6PtCl^2 + AzH^3 = C^2H^5Cl + PhO(C^2H^5O)^5PtAzH^3.ClH.$$

Faits pour servir à l'histoire de l'acide mésoxalique,
par M. J. OSSIKOVSZKY (1).

Nous avons préparé, M. Barbaglia et moi, dans le laboratoire de M. Kekulé, l'éther chloroxalique $C^2O^2\langle^{Cl}_{OC^2H^5}$ récemment découvert par M. L. Henry, et qui s'obtient par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'éthyloxalate de potassium.

Le produit ainsi obtenu n'a jamais pu être débarrassé entièrement d'oxychlorure de phosphore. La majeure partie distillait à 128°.

Ce produit devrait donner, par l'action du cyanure de potassium,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 101.

du cyanoxalate d'éthyle, qui, par la saponification, devrait se transformer en acide éthylmésoxalique, par conséquent en acide mésoxalique. Comme la facile décomposition du chloroxalate d'éthyle par l'eau ou par l'alcool faisait prévoir un résultat négatif, nous l'avons fait digérer pendant dix heures au bain-marie, en tubes scellés, avec du cyanure de potassium pur et sec. Le produit de la réaction, épuisé par l'éther, dégage de l'acide cyanhydrique lorsqu'on le traite par une petite quantité d'eau. Par l'addition de baryte, il se sépare des cristaux dont la formation est beaucoup facilitée par l'agitation. L'analyse a montré que ces cristaux sont de l'oxalate acide de baryum.

Toutes les tentatives que nous avons faites pour transformer la combinaison cyanique en acide mésoxalique échouèrent de même. Je me propose aujourd'hui de tenter la production d'acide mésoxalique par une réaction analogue à celles qui produisent la synthèse d'acides aromatiques, c'est-à-dire par l'action de l'éther chloroxycarbonique sur le chloroxalate d'éthyle en présence d'amalgame de sodium.

Ces expériences sont entreprises dans le laboratoire de M. Wurtz.

Sur l'acétyloxamate d'éthyle,

par MM. J. OSSIKOVSZKY et G. BARBAGLIA.

Lorsqu'on ajoute 2 molécules d'acétamide fondue à 1 molécule de chloroxalate d'éthyle, il se produit immédiatement une réaction qui se manifeste par une légère élévation de température. Si l'on chauffe le mélange aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, et qu'on laisse ensuite refroidir, le liquide se prend en une masse solide formée d'aiguilles cristallines. Ce produit, étant épuisé par de l'éther, laisse un résidu formé d'acétamide, avec un peu de chlorhydrate d'acétamide; la solution éthérée laisse, après la distillation de l'éther, un liquide visqueux, à réaction acide. Ce liquide, privé d'éther par dessiccation à 35° dans un courant d'air, présente les caractères suivants:

1° Il n'est pas précipité par une solution de chlorure de calcium;

2° Il donne un abondant dégagement d'ammoniaque lorsqu'on le fait bouillir avec de la soude concentrée;

3° L'azotate d'argent y produit une très-faible opalescence, qui ne disparaît pas par l'addition d'acide azotique;

4° Traité par l'eau bouillante, il produit en abondance de l'éther

acétique qui se dégage, tandis que la solution laisse par l'évaporation de l'oxalate acide d'ammonium :

$$\begin{matrix}\text{CO-HAz-CO-CH}^3 \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}^5\end{matrix} + 2\text{H}^2\text{O} = \begin{matrix}\text{CH}^3 \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}^5\end{matrix} + \begin{matrix}\text{COOH} \\ | \\ \text{COOAzH}^4.\end{matrix}$$

Acétyloxamate d'éthyle. Acétate d'éthyle. Oxalate acide d'ammoniaque.

5° Si on cherche à distiller le produit de la réaction primitive, pour le purifier, il se décompose en produisant un dépôt de charbon en même temps que l'odeur de l'éther acétique, puis celle de l'acétamide.

Conservé longtemps, il laisse déposer des cristaux. L'analyse élémentaire a conduit à des chiffres s'accordant assez bien avec ceux qu'exige la formule

$$\begin{matrix}\text{CO-HAz-CO-CH}^3 \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}^5.\end{matrix}$$

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	45,28	44,63
Hydrogène	5,66	5,84
Azote	8,74	8,95

Recherches sur la guanidine, par **M. J. OSSIKOVSZKY.**

Dans le but de préparer des quantités notables de guanidine, j'ai eu recours au procédé signalé par M. Bannow (1) et qui consiste à chauffer de l'iodure de cyanogène avec trois fois son poids d'alcool ammoniacal (à 10 % AzH^3), dans des tubes scellés, au bain-marie pendant trois heures. On obtient ainsi l'iodhydrate de guanidine pur, en quantité théorique suivant M. Bannow. J'ai suivi exactement les indications de ce savant, et j'ai constaté que la réaction n'est pas aussi nette et qu'elle donne toujours naissance, même par une digestion de cinq heures à 100°, à des quantités notables d'iodure d'ammonium.

Le contenu des tubes, soumis à l'évaporation, se prend par le refroidissement en une masse cristalline compacte. Si l'on en dissout une petite quantité dans l'eau et qu'on le traite par de l'oxyde d'argent récemment précipité, on obtient déjà à froid un abondant dégagement d'ammoniaque, qui augmente lorsqu'on chauffe. Le liquide filtré laisse par l'évaporation une masse sirupeuse très-alcaline renfermant beaucoup d'argent en dissolution.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 205.

Pour obtenir le sulfate de guanidine, le produit de la réaction fut dissous dans l'eau, traité à l'ébullition par de l'hydrate de plomb récemment précipité, jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque et précipitation complète de l'iode à l'état d'iodure basique de plomb. La solution fut alors neutralisée par de l'acide sulfurique étendu, filtrée pour séparer le sulfate de plomb, et concentrée. Par le repos, il se dépose des prismes volumineux de sulfate de guanidine.

Pour séparer le sulfate resté dans les eaux mères, celles-ci furent additionnées d'alcool absolu et abandonnées à elles-mêmes pendant trois semaines. Après ce temps, la solution ayant été chauffée au bain-marie pour chasser l'alcool, on obtint un résidu sirupeux dégageant de l'ammoniaque. Ce résidu, neutralisé par de l'acide sulfurique étendu, fit effervescence et produisit l'odeur piquante d'un *acide gras volatil.*

Cet acide gras volatil, probablement de l'acide propionique, s'est formé soit pendant la digestion de l'iodure de cyanogène avec l'ammoniaque alcoolique, soit par la digestion des eaux mères du sulfate de guanidine avec de l'alcool absolu.

J'ai vainement cherché à isoler cet acide en distillant la solution avec de l'acide sulfurique étendu; il se dégagea abondamment de l'acide carbonique. En neutralisant par de la baryte en excès, on obtint du sulfate de baryum et un dégagement d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait bouillir du sulfate de guanidine avec un excès d'hydrate de baryum, il se produit un abondant dégagement d'ammoniaque. Si on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, il se dégage de l'acide carbonique.

Cette réaction démontre donc que la guanidine se dédouble très-facilement, en fixant les éléments de l'eau, en ammoniaque et en urée, ou ses produits de décomposition : acide carbonique et ammoniaque :

$$C\left\{\begin{matrix}AzH\\AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + H^2O = CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right. + AzH^3.$$

Action des sels de chaux sur la décoction de cochenille, par M. Er. GUIGNET.

La matière colorante de la cochenille, l'*acide carminique*, étudiée d'abord par Pelletier et Caventou, puis par M. Warren de la Rue,

est maintenant beaucoup mieux connue, grâce aux travaux de M. Schützenberger et de M. Schaller.

Les combinaisons formées par l'acide carminique avec les bases sont décrites comme des laques d'un bleu violet, devenant plus ou moins cramoisies sous l'action des alcalis.

Dans une liqueur neutre ou acide, le carminate de chaux se présente avec un aspect tout différent.

C'est un précipité noir, qui paraît verdâtre sous une faible épaisseur. Ce précipité se forme toutes les fois que la décoction de cochenille est mise en présence d'un sel de chaux quelconque, même du sulfate de chaux.

L'acide carminique (purifié par le procédé de M. Schützenberger) ne précipite pas le sulfate de chaux. Si la décoction de cochenille se comporte autrement, c'est qu'elle est toujours un peu alcaline et que l'acide sulfurique du sulfate se trouve partiellement saturé.

Pour préparer le carminate de chaux noir, il suffit de traiter l'acide carminique ou la décoction de cochenille par le bicarbonate de chaux. On obtient ainsi un précipité noir très-abondant qui persiste en présence d'un excès d'acide, de sorte qu'il représente probablement le carminate neutre. Ce précipité est complétement insoluble dans l'eau et dans l'alcool, il est facile de le purifier par des lavages à l'aide de ces deux dissolvants.

Mis en contact avec un excès d'eau de chaux, le carminate noir devient d'un violet foncé, tandis que l'eau de chaux se colore elle-même en violet. Le carminate violet est probablement un carminate basique.

Traité par l'acide acétique concentré, le carminate noir se dissout complétement. La liqueur est d'un rouge vif; elle abandonne par évaporation le composé noir, qui paraît n'avoir subi aucune modification.

Le carminate de chaux noir, chauffé avec une solution d'acétate neutre de plomb, se transforme entièrement en carminate de plomb violet-bleuâtre. Ce carminate, bien lavé et décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide carminique identique à celui qu'on prépare directement avec la décoction de cochenille.

Les sels de chaux qui ont servi à ces expériences ne contenaient pas de traces de fer. Il était nécessaire de s'en assurer, car on sait que la décoction de cochenille précipite en noir les sels de fer.

L'action des sels de chaux sur la décoction de cochenille est tel-

lement caractéristique, qu'on pourrait l'utiliser comme réactif de la chaux.

Ainsi, divers produits commerciaux, de la colle forte, de la fécule, par exemple, préparés avec des eaux calcaires, noircissent au contact d'une décoction de cochenille.

L'existence du carminate de chaux noir permet en outre d'expliquer divers accidents de teinture connus des praticiens et attribués par eux à la présence des sels de fer ou de cuivre.

Sur les huiles pyrogénées de Péchelbronn (Bas-Rhin), par M. J. A. LE BEL.

On exploite les bitumes du département du Bas-Rhin dans les mines de Schwabviller, de Péchelbronn et de Lobsann. L'huile brute de Schwabviller est la seule qui fournisse une certaine quantité de carbure saturé tout formé; tandis qu'à Lobsann le bitume presque solide renferme à peine quelques huiles très-lourdes et de la paraffine; le reste est formé de matières résineuses. La mine de Péchelbronn fournit un produit intermédiaire entre les deux premiers : il est noir, visqueux, et sa densité varie entre 0,90 et 0,97. On en a extrait différents principes immédiats : le plus volatil a été extrait par M. Boussingault, par une distillation à la vapeur d'eau; il pèse 0,86, est inattaquable par l'acide sulfurique et bout entre 260 et 280°. Sa composition se rapproche de celle de l'essence de térébenthine; il s'attaque par l'acide nitrique; le composé nitré est stable, mais n'a pas fourni de bases cristallisables par la réduction; il doit être rangé parmi les composés aromatiques.

Les matières moins volatiles peuvent être séparées par des dissolvants appropriés. Dans un travail en collaboration avec M. Müntz (1), nous avons donné l'extraction et les propriétés de l'asphaltène, qui est la matière colorante noire du produit vierge; la partie non colorée obtenue dans la préparation de l'asphaltène contient encore une résine rouge, attaquable par l'acide sulfurique, mais difficile à obtenir pure par de simples dissolutions partielles. Elle se distingue de l'asphaltène par sa transparence et sa solubilité dans l'éther.

Enfin, quand on enlève cette résine par l'acide sulfurique, il reste des carbures incolores distillant depuis 260° jusqu'à 400°; si l'on

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1872, t. XVII, p. 156.

soumet ceux-ci à l'action du froid, on voit cristalliser la paraffine. Cette expérience est importante, parce qu'elle montre que cette dernière matière n'est pas formée pendant les distillations.

Au contraire, dans les distillations que ces produits subissent avant d'être livrés au commerce, les résines et une faible portion des carbures subissent une décomposition pyrogénée en fournissant du gaz, des huiles plus volatiles et du charbon. Les matières distillées brutes sont séparées par une autre distillation en huiles légères pour éclairage et huiles lourdes pour graissage : ce dernier produit constitue les 9/10 de la production totale ; on n'a pas intérêt à le transformer en huile légère, parce que la perte en gaz et en coke est trop grande.

Les huiles légères ainsi obtenues sont remarquables par la quantité énorme de produits non saturés qu'elles renferment, et si on en trouvait un usage, il serait facile de livrer à la consommation de l'amylène et de l'hexylène par kilogrammes. Pour se procurer ces carbures, on a fait rectifier à l'usine une grande portion d'huile légère, en recueillant seulement le premier dixième. Par un fractionnement fait au laboratoire, soit avec l'appareil à boules, soit avec le serpentin à reflux, on a pu accumuler les liquides d'un côté entre 30 et 40° ; de l'autre, entre 60 et 70°. Si on traite ces matières par l'acide sulfurique, on a une réaction très-violente, une augmentation de densité due à la polymérisation du carbure éthylénique, et par la distillation on peut séparer le carbure saturé. L'hydrure d'amyle ainsi obtenu passe à 33°, et l'hydrure d'hexyle entre 58 et 63°, mais par ce procédé on perd les autres carbures.

Pour isoler ceux-ci dans le liquide passant entre 30 et 40° ; on a traité à 100°, en vase clos, par un excès d'acide iodhydrique saturé à froid. La couche huileuse est décantée et distillée ; elle fournit à 33° l'hydrure d'amyle presque pur, puis un iodhydrate d'amylène que l'on a redistillé plusieurs fois après l'avoir lavé et séché. On n'obtient rien au-dessus de 147° ; la plus grande partie passe entre 143 et 146°, mais en même temps on trouve une certaine portion du liquide qui s'étage entre 130 et 143°. Après plusieurs autres distillations ayant pour but de décomposer ce liquide, qui pouvait être un mélange contenant de l'iodhydrate de butylène, on a fait deux analyses du corps passant à 143-146°, de celui passant à 130-133°, et enfin on a pris deux échantillons entre 120 et 130°, pour s'assurer si cette portion n'était pas de l'iodhydrate de butylène. Les deux dernières analyses ayant fourni une quantité d'iode infé-

rieure à celle de l'iodure d'amylène, on avait donc mélangé ce corps avec un peu de carbure; les quatre autres, au contraire, ont fourni, à 2 millièmes près, l'iode nécessaire pour la formule $C^5H^{10}.HI$. Il était probable dès lors qu'on avait un mélange de deux iodhydrates, l'un étant celui d'éthylallyle de M. Wurtz, qui bout à 145°; l'autre étant celui de l'amylène d'huile de pommes de terre, qui bout à 130°.

Pour transformer en isoalcool l'iodhydrate passant à 143-146°, on a essayé d'abord l'oxyde d'argent humide; mais on obtient un mélange d'alcool et d'éther isoamylique; il vaut mieux passer par l'intermédiaire de l'acétate d'isoamyle. Pour cela, on a fait réagir l'iodhydrate sur de l'acétate d'argent en présence de l'éther sec, on distille l'éther acétique et on le saponifie par la potasse solide humectée. On rectifie sur la potasse sèche, et l'on a l'isoalcool bouillant entre 118 et 121°; rien ne passe au-dessus de 124°. Ce corps se distingue de l'alcool amylique par une odeur pénétrante et agréable, caractéristique de ces alcools; il se mêle à l'acide sulfurique sans décomposition, quand on a soin de refroidir fortement; mais la chaleur ou l'addition d'eau décomposent l'acide sulfoconjugué. Dans le dernier cas, j'ai vérifié qu'on régénère une partie de l'alcool; du reste, avec aucun de ces corps on n'a pu faire de sel conjugué barytique. La densité à 0° a été trouvée égale à 0°,833. Ces propriétés le rapprochent tout à fait de celles de l'hydrate d'éthylallyle, qui bout, d'après M. Wurtz, à 120°.

Quant à l'autre iodhydrate, comme il n'y en avait qu'un quart environ, on ne pouvait le purifier par distillation; heureusement l'étude du chlorhydrate a fourni un moyen de l'isoler. On avait préparé celui-ci en traitant à froid le mélange de carbures par l'acide chlorhydrique saturé. En rectifiant, on a eu un chlorhydrate passant vers 87°. Ce point d'ébullition était celui du chlorhydrate d'amylène d'huile de pommes de terre. Pour le vérifier, on l'a transformé en iodhydrate par l'iodure de potassium et l'acide iodhydrique; ce corps bouillait à 130°; on a aussi transformé ce chlorhydrate en un isoalcool qui bouillait vers 105°. Ces points d'ébullition sont ceux des dérivés de l'amylène d'huile de pommes de terre.

L'acide chlorhydrique employé à froid ne se combine donc qu'à l'un des carbures; l'autre paraît avoir des affinités moins vives; ses composés réagissent aussi moins fort sur les sels d'argent. Pour obtenir son chlorhydrate, on n'a qu'à chauffer à 100° avec de l'acide chlorhydrique; le produit passe à 95°. Du reste, pour préparer ces

corps sur une grande échelle, le meilleur moyen est de faire barboter dans l'amylène un courant d'acide chlorhydrique qui passera ensuite par un serpentin chauffé au bain d'huile à 180°; on dissout l'excès d'acide chlorhydrique et on redistille la couche huileuse.

J'ai appliqué ce moyen de séparation aux carbures qui passent entre 60 et 70°; j'ai également trouvé deux espèces d'hexylène, l'un qui s'unit à froid à l'hydracide, l'autre à chaud; les points d'ébullition sont de 111 à 113° et de 121 à 122°. Nous ajouterons que l'acide iodhydrique donne les mêmes résultats, mais la réaction est trop énergique, et l'on a peine à empêcher la température de s'élever; du reste, son prix élevé et l'instabilité des iodhydrates doivent le faire rejeter.

Ayant à ma disposition des quantités notables d'hexylène, j'ai voulu faire directement l'isoalcool en passant par la combinaison sulfoconjuguée. La possibilité de cette transformation, contestée pendant quelque temps, avait déjà été vérifiée pour le butylène et pour l'amylène. Avec l'hexylène, elle est fort difficile; car dès que la température s'élève, le carbure est polymérisé par l'acide sulfurique. On a réussi néanmoins en faisant passer un courant de carbure par un tube effilé, dans une petite boule qui renfermait l'acide concentré et qui était entourée d'un mélange réfrigérent. Plusieurs boules consécutives ont fourni une quantité notable d'acide sulfohexylique; celui-ci est décomposé par l'eau, puis rectifié. On a du carbure polymérisé, et l'isoalcool hexylique retenant une très-faible proportion de carbure. Il bout entre 135 et 140°, se dissout sensiblement dans l'eau et possède l'odeur caractéristique des isoalcools.

Note sur quelques expériences encore inachevées relatives à la transformation réciproque des acides tartriques droit et gauche, par **M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.**

L'importante communication de M. Jungfleisch sur le changement de l'acide tartrique droit en acide gauche, m'engage à solliciter de la Société la permission d'annoncer, dès à présent, que, poursuivant un but un peu différent de celui si brillamment atteint par M. Jungfleisch, j'avais été amené à supposer qu'au sein d'une dissolution d'acide tartrique (ou de tartrates) il devait exister entre les modifications droite et gauche (1) un état d'équilibre analogue

(1) Probablement même il faudrait faire entrer dans l'expression de cet équi-

à celui dont j'ai eu plusieurs fois l'occasion de soutenir l'existence très-probable entre les diverses modifications cristallines et les degrés d'hydratation d'un sel dissous.

J'assimilais dans ma pensée les hémiédries à de simples modifications cristallographiques, analogues à celles comprises sous la dénomination générale de dimorphisme.

L'acide tartrique étant la substance active sur la lumière polarisée qu'il m'était le plus facile de me procurer en grande quantité (plusieurs kilogr.), j'instituai, il y a quelques années, les expériences suivantes poursuivies jusqu'à ce jour et que je terminerai dès qu'il me sera possible de disposer du temps nécessaire pour l'examen des divers produits obtenus :

1° Des dissolutions aqueuses et assez étendues de sel de Seignette (soigneusement purifié par cristallisations répétées) furent abandonnées à froid pendant plusieurs années (je ne puis préciser les dates de mémoire) en présence d'une petite quantité de tartrate de chaux produit par l'addition d'un peu de chlorure de calcium. Le paratartrate de chaux étant considéré comme moins soluble que le tartrate droit, j'espère le retrouver dans le précipité, où il aura dû se concentrer si la proportion d'acide paratartrique formée dans la liqueur est suffisante pour dépasser la quantité qui correspond à la solubilité de son sel de chaux dans les conditions de l'expérience;

2° Des solutions de sel de Seignette ont été de même abandonnées à la température ordinaire, mais furent précipitées de temps en temps par de petites quantités de chlorure de calcium. On réunit les précipités qui ne furent séparés des liqueurs qu'après digestion de quelques jours.

3° Une solution de sel de Seignette (légèrement plus concentrée, je crois, que les précédentes) fut maintenue pendant des mois entiers à une température voisine de 100° ou à peine supérieure. La solution était contenue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant destiné à la condensation des vapeurs et à empêcher ainsi la concentration de la liqueur; on chauffait dans un bain-marie rempli de chlorure de calcium. De temps en temps (autant que ma mémoire m'est fidèle, toutes les semaines à peu près), on retirait la solution du ballon et on la concentrait avec ménagement à une douce chaleur, puis on séparait par cristallisation la plus

libre la modification inactive et celles peut-être encore inconnues qui sont susceptibles d'exister dans les conditions physiques où se trouve placée la dissolution.

grande partie du sel de Seignette; on évaporait de nouveau le résidu liquide afin de retirer encore un peu de sel de Seignette; la dernière eau mère était précipitée par le chlorure de calcium. C'est dans ce sel de chaux que je comptais trouver du paratartrate, et les belles expériences de M. Jungfleisch ne font que me confirmer dans cet espoir.

Je crois, du reste, avoir déjà constaté l'existence d'une modification du sel de Seignette produite par la longue ébullition de la solution, car mes dernières eaux mères fournissaient un mélange des cristaux courts, gros et nets appartenant au sel ordinaire, et des masses cristallines d'un aspect tout à fait différent qu'il me paraît difficile d'attribuer à autre chose qu'à une transformation du sel primitif, puisque celui-ci était pur et simplement dissous dans de l'eau distillée.

Quel qu'en soit le résultat, il me semble que l'examen des produits dont je viens de parler ne sera pas sans quelque intérêt, vu la longueur des expériences et en présence de la découverte inattendue de M. Jungfleisch, auquel j'aurais été heureux d'adresser mes précipités calciques, en acceptant l'offre obligeante qu'il m'a faite de les analyser, si je n'étais en ce moment retenu loin de mon laboratoire.

J'ajouterai que mon intention était d'essayer plus tard (1) la transformation inverse de l'acide gauche en acide droit, et aussi de chercher si l'acide racémique que l'on trouve dans les vins ne proviendrait pas en majeure partie du fait même de la dissolution de l'acide ou des sels droits (2), et s'il ne serait pas plus abondant dans les vins eux-mêmes que dans les tartres qui se déposent sur les parois des tonneaux.

Sur l'oxydation du sucre au moyen du permanganate de potasse, par M. MAUMENÉ.

On obtient par cette oxydation deux acides :

1° L'acide hexépique $C^{12}H^{12}O^{16} = C^{12}H^{11}O^{15}HO$;
2° L'acide triépique $C^{8}H^{6}O^{10} = C^{8}H^{5}O^{9}HO$.

(1) On peut supposer aussi que l'acide gauche (ou encore inactif) préexiste chez certains végétaux et se transforme en droit dans les jus, l'équilibre étant du reste probablement tel que le droit prédomine de beaucoup sur le gauche à la température ordinaire.

(2) Toujours par les mêmes procédés.

Ces deux acides prennent naissance dans l'action réelle du sucre et du permanganate, comme l'indique ma théorie.

On a :

$$n = \frac{171}{158} = 1,08, \quad \text{soit} \quad \frac{11}{10};$$

$$10C^{12}H^{11}O^{11} + 11Mn^{2}O^{7}.KO = 9C^{12}H^{11}O^{15}.KO + 2C^{6}H^{5}O^{9}.KO + HO + 11Mn^{2}O^{3}.$$

Les deux acides se forment donc *en même temps*, dans une seule et même action.

Rien de plus facile que la réalisation de cette indication théorique.

On fait dissoudre des poids égaux de chaque corps dans 30 ou 40 parties d'eau (15 ou 20 parties pour chacun). On mêle les liqueurs froides en *versant le permanganate dans le sucre* fortement agité. Presque aussitôt la nuance violette tourne au rouge jaune, et si les liquides sont concentrés, la température de la masse s'élève jusqu'à +50°. Le dégagement de chaleur accompagne la prise en un caillot du $Mn^{2}O^{3}$ noir. Par une forte secousse on brise ce caillot et on peut, en le jetant sur des filtres, recueillir 1100^{cc} de 3000 à peu près La liqueur est parfaitement incolore, parfaitement neutre, et a offert des preuves déjà suffisantes de l'existence des deux acides.

1° L'acide hexépique, dont la masse est, par rapport au carbone, neuf fois plus grande que celle de l'acide triépique, conserve le pouvoir rotatoire, et ce pouvoir est peu différent de celui du sucre.

2° La dissolution donne un précipité avec l'acétate neutre de plomb ; et, après filtrage, elle en donne un deuxième avec l'acétate tribasique. Ces deux précipités décomposés par l'hydrogène sulfuré donnent des solutions acides d'une action très-forte sur le tournesol.

3° L'azotate d'argent donne un précipité blanc qui brunit et noircit, même dans l'obscurité. La liqueur filtrée, contenant un excès d'azotate, placée au soleil, se trouble et dépose un deuxième précipité avec formation de miroir métallique.

Sans me prononcer davantage sur ces divers points, que je me réserve de préciser dans les séances prochaines, je ferai remarquer quelques rapprochements entre l'acide hexépique et les acides connus. On a :

Nouvel acide hexépique	$C^{12}H^{12}O^{16}$;
Acide saccharique	$C^{12}H^{10}O^{16}$;
Acide malique........	$C^{12}H^{9}O^{15}(C^{8}H^{6}O^{10} \times \frac{3}{2})$;
Acide tartrique.......	$C^{12}H^{9}O^{18}(C^{8}H^{6}O^{12} \times \frac{3}{2})$;
Acide carbométhylique	$C^{12}H^{12}O^{18}(C^{4}H^{4}O^{6} \times 8)$.

L'acide tartrique et l'acide malique ont le pouvoir rotatoire.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la transformation des pyrophosphates en phosphates, par M. PRINVAULT (1).

1° Lorsqu'on fait fondre de l'acide borique avec du pyrophosphate de soude, on constate, en reprenant par l'eau le produit de la réaction, qu'il s'est formé du phosphate de soude ordinaire.

L'auteur admet qu'il se forme dans cette réaction un phosphoborate de soude que l'eau décompose en acide borique et en phosphate ordinaire.

2° Si on met de l'acide sulfurique en contact avec du pyrophosphate de potasse, et que l'on chauffe de façon à chasser l'excès d'acide sulfurique, puis que l'on dissolve le produit de la réaction dans l'eau acidulée par l'acide phosphorique, il se dépose par évaporation des paillettes brillantes d'un sel qui a pour formule :

$$PhO^5,2(SO^3KO),HO+Aq.$$

Ce sel s'obtient aussi en traitant le phosphate acide de potasse par l'acide sulfurique, et cette méthode permet de produire le sel d'ammoniaque correspondant.

Ce sel est inaltérable à l'air. La chaleur lui fait perdre 1 équivalent d'eau à 200°; le second n'est chassé qu'au rouge.

L'eau pure le décompose en donnant de l'acide phosphorique et du sulfate de potasse.

L'acide qui correspondrait à ce sel aurait pour formule :

$$PhO^5,2(SO^3HO),HO.$$

En traitant l'acide métaphosphorique par 2 équivalents d'acide sulfurique, on obtient un liquide sirupeux que l'eau décompose en acide phosphorique ordinaire et en acide sulfurique. La liqueur ne

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1245. — 1872.

coagulant pas l'albumine, l'auteur en conclut qu'il ne s'était pas formé un mélange des deux acides, mais une véritable combinaison correspondante aux sels alcalins dont il vient d'être parlé.

Sur les spectres d'absorption des vapeurs de sélénium, de tellure, de protochlorure et protobromure de tellure, de protobromure d'iode et d'alizarine, par M. D. GERNEZ (1).

Le *sélénium*, chauffé vers 700°, donne sous une épaisseur de quelques centimètres des vapeurs rougeâtres. Une couche de 25 centimètres absorbe tous les rayons du spectre jusqu'à la région rouge voisine de la position occupée par la raie *c* du spectre solaire.

On n'observe, pendant toute la période d'échauffement, qu'une extinction progressive de tous les rayons depuis le violet jusqu'au rouge sans aucune trace de raies noires; mais, si l'on continue à élever la température, la teinte de la vapeur plus dilatée s'éclaircit, et les diverses régions du spectre reparaissent sillonnées de faisceaux de bandes noires dans le bleu et dans le violet.

Le *protochlorure de sélénium* est un liquide brun dont la vapeur sillonne le spectre de raies qui commencent à la limite du vert et du bleu pour s'étendre jusqu'à l'extrémité du violet.

Le *bromure de sélénium* exerce ses propriétés absorbantes dans une région différente du spectre. Il produit des systèmes de raies presque équidistantes lorsqu'on l'observe, comme le protochlorure sous une épaisseur de 10 centimètres.

Le *tellure*, chauffé dans un tube de verre vert, de 2 à 3 centimètres de diamètre, rempli d'acide carbonique sec, émet à une température voisine du point de fusion du verre une vapeur d'un jaune d'or qui produit un spectre d'absorption très-brillant, plus étendu vers le rouge que ceux du soufre et du sélénium, et composé de systèmes de raies fines s'étalant depuis le jaune jusqu'au violet.

Le *protochlorure de tellure* est un liquide rouge donnant des vapeurs jaunes. Il suffit d'une couche de 1 centimètre d'épaisseur pour observer le spectre d'absorption de cette substance, qui est particulièrement développé dans l'orangé et le vert.

Le *protobromure de tellure* fournit une vapeur violette donnant un spectre d'absorption dont les raies les plus remarquables sont dans le rouge et dans le jaune.

Le *protobromure d'iode* émet à la température ordinaire des va-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1190.

peurs dont la couleur est rouge groseille sous une épaisseur de 80 centimètres.

Le spectre d'absorption de cette substance, de même genre que ceux du brome et de l'iode, est formé de raies très-fines situées dans le rouge, le jaune et l'orangé; il diffère de celui que l'on obtient en faisant passer de la lumière à travers des couches successives de vapeurs d'iode et de brome.

L'*alizarine*, chauffée avec ménagement, émet des vapeurs qui produisent, dans la région moyenne du spectre, des systèmes de raies sensiblement équidistantes.

Sur la dissociation de l'acide carbonique sous l'influence de l'effluve électrique, par M. Arnould THENARD (1).

Quand on fait passer un courant lent d'acide carbonique dans un tube analogue à celui dont se sert M. Houzeau pour la production de l'ozone (2), 4 à 8 pour 100 du gaz se décomposent et donnent, après l'absorption de l'acide carbonique excédant par la potasse, un mélange de 1 volume d'oxyde de carbone et de $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène. On a obtenu en trente heures 265 centimètres cubes de ce mélange.

L'oxygène est sensiblement ozoné; son odeur, son action sur les réactifs le prouvent; mais il l'est si faiblement que l'auteur n'a pas pu jusqu'à présent en déterminer la proportion par l'absorption directe.

Sur la présence du sélénium dans l'acide sulfurique, par M. J. PERSONNE (3).

L'auteur a trouvé du sélénium dans de l'acide sulfurique préparé dans une fabrique du département de la Seine et obtenu par le grillage des pyrites.

Les renseignements fournis portent à croire que ces pyrites sont d'origine française, mais ils ne sont pas absolument certains.

Pour isoler le sélénium on étend l'acide de 3 à 4 fois son volume d'eau, puis, la liqueur étant filtrée, on y ajoute une solution d'acide sulfureux. On obtient une teinte jaune qui devient rouge, et bientôt il se sépare des flocons rouges de sélénium qu'on enlève à la

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1280.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 255.
(3) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1199.

liqueur en l'agitant avec du sulfure de carbone. L'auteur a pu retirer $0^{gr},20$ de sélénium de 3 litres d'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait réagir cet acide sur du sel marin, l'acide chlorhydrique obtenu se colore en jaune, puis en rose foncé, et laisse déposer des flocons rouges de sélénium.

Observations sur la présence du sélénium dans l'acide sulfurique de fabrication française, par **M. LAMY** (1).

Certaines pyrites, comme celles de Theux et d'Oneux (Belgique), renferment des quantités relativement très-grandes de sélénium, et surtout de thallium, tandis que d'autres, comme les pyrites non cuivreuses de Saint-Bel, près de Lyon, n'en contiennent que des traces. Pour la même nature de pyrite, si l'on isole la première chambre d'une batterie du mouvement de circulation de l'acide, on accumule la plus grande partie des éléments en question dans les dépôts de cette chambre, et l'acide produit peut n'en renfermer que des proportions minimes.

Ces faits ont déjà été signalés en 1862 par MM. Kuhlmann père et fils et par M. Lamy.

Même sujet, par **M. A. SCHEURER-KESTNER** (2).

L'auteur a publié en 1868, en commun avec M. Rosenstiehl, un travail dans lequel (3) ils signalent la présence du sélénium dans l'acide sulfurique préparé avec les pyrites de Saint-Bel.

Les boues des chambres de plomb sont très-souvent rosées, lorsqu'on a préparé l'acide sulfurique avec les pyrites de Chessy et de Saint-Bel, et il est alors facile d'en extraire le sélénium. Mais il est nécessaire, pour cela, que l'acide qui occupe le fond des chambres renferme de l'acide sulfureux, ou, en d'autres termes, qu'il soit exempt de produits azotés oxydants. Le sélénium disparaît lorsqu'on concentre l'acide sulfurique pour l'amener à 66° Baumé. Mais le liquide acide à 52°, tel qu'on le soutire des chambres de plomb, est très-souvent coloré en rouge.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1285.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1268.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, 1868, 1er semestre, p. 43.

Sur quelques combinaisons moléculaires du chlorobromure de phosphore avec le brome, par M. A. MICHAELIS (1).

Lorsqu'on produit le chlorobromure PCl^3Br^2 (2), il reste un excès de trichlorure qui se combine très-facilement au brome, et cela parce qu'il tient en dissolution du chlorobromure déjà formé. La même chose arrive lorsqu'on ajoute un cristal de PCl^3Br^2 à un mélange de trichlorure de phosphore pur et de brome : la couche inférieure cristallise rapidement. La combinaison qui se forme est plus foncée que PCl^3Br^2, et l'auteur croyait d'abord qu'il y avait identité. Mais l'analyse a montré qu'elle renferme beaucoup plus de brome et que sa composition correspond à la formule PCl^3Br^4.

La couche inférieure qui se forme par l'addition de brome au trichlorure de phosphore est évidemment une solution sursaturée de PCl^3Br^2 dans du brome ; en effet, lorsqu'on y ajoute ce chlorobromure, la cristallisation se fait aussitôt ; mais le corps qui se dépose entraîne le brome en excès, de même qu'un sel se sépare d'une solution aqueuse avec de l'eau de cristallisation.

La combinaison PCl^3Br^4 forme de beaux cristaux volumineux d'un rouge foncé, à reflets bleus, déterminant très-facilement la cristallisation d'un mélange de trichlorure et de brome. Elle fond en un liquide rouge foncé qui se sépare en deux couches, mais qui recristallise par le refroidissement. Traitée par l'eau, elle donne les acides phosphorique, chlorhydrique et bromhydrique et du brome libre. L'acide sulfureux la transforme en oxychlorure de phosphore, bromure de soufre et brome :

$$2PCl^3Br^4 + SO^4 = 2PCl^3O + SBr^4 + 2Br^2.$$

L'auteur a aussi préparé le chlorobromure cristallisé PCl^3Br^8 décrit récemment par M. Prinvault (3). Ce composé fond seulement à 25° (et non à 5°) ; il cristallise de nouveau par le refroidissement. D'après M. Prinvault, la vapeur de ce corps au-dessous de 90° est incolore ; l'auteur lui a, au contraire, trouvé la couleur de la vapeur de brome. Si on ajoute du trichlorure de phosphore à ce corps, les cristaux fondent peu à peu ; mais si l'on ajoute au produit fondu des cristaux PCl^3Br^4, il se prend entièrement en une masse cristallisée de cette dernière combinaison.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 411. — 1872, n° 9.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 116.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 421.

M. Prinvault regarde la combinaison PCl^3Br^6 comme renfermant $PBr^5,3ClBr$; l'auteur ne partage pas cette opinion. Si celle-ci était fondée, l'anhydride sulfureux devrait décomposer la combinaison en donnant de l'oxybromure de phosphore et du chlorure de brome. Si, au contraire, elle renferme

$$PCl^3Br^2+3Br^2,$$

elle doit donner PCl^3O, du bromure de soufre et du brome libre. Or c'est cette dernière réaction qui se produit, sans trace d'oxybromure.

L'auteur considère donc les composés PCl^3Br^4 et PCl^3Br^8 comme des composés d'addition $PCl^3Br^2+Br^2$ et $PCl^3Br^2+3Br^2$, analogues à la combinaison décrite autrefois par M. R. Weber, PCl^5+ICl et à quelques autres.

Production d'un phosphure de fer cristallisé, par M. SIDOT (1).

Pour produire cette matière, on commence par faire passer de la vapeur de phosphore en excès sur du fil de clavecin entassé dans un tube de porcelaine chauffé au rouge clair. Il en résulte une matière cassante, assez fusible, d'un aspect métallique très-prononcé, qu'on calcine à plusieurs reprises dans un creuset ordinaire afin de chasser l'excès de phosphore, et que l'on coule ensuite dans un vase en terre chauffé.

Le phosphure refroidi se présente sous la forme d'une masse ayant l'aspect de la fonte. Si on la brise, on trouve l'intérieur de certains fragments tapissé de beaux cristaux dont la forme est celle du prisme droit à base carrée. Ils sont très-durs, quelquefois gris d'acier, le plus ordinairement irisés. Ce phosphure est très-magnétique; sa formule est Fe^4Ph. Outre le fer et le phosphore, il renferme une petite quantité de silicium, 0,5 pour 100 environ.

Recherche et dosage du carbone combiné dans le fer météorique, par M. Joseph BOUSSINGAULT (2).

Ces recherches ont pour but de constater si, dans certains fers d'origine cosmique, il y a du carbone au même état que celui où on le trouve dans l'acier et dans les fers provenant des usines, état que l'on désigne sous le nom de carbone combiné.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1425.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1287.

Ce carbone a été mis en évidence par la chloruration au moyen du bichlorure de mercure.

Après avoir réduit le métal en copeaux, on l'a traité par une solution de potasse et par l'éther, puis on l'a séché dans un courant d'hydrogène au rouge naissant.

Fer météorique de Caille (*Alpes-Maritimes*). — On y a trouvé :

Fer	89,53	89,73
Nickel	9,76	9,90
Carbone combiné	0,12	0,12
Matières insolubles dans l'acide. Substances indéterminées, pertes	0,59	0,25
	100,00	100,00

Le résidu insoluble dans l'acide paraît contenir du fer chromaté. On n'a pas réussi à mettre en évidence la présence du chrome. On a reconnu des traces de soufre. On n'a pas cherché le cobalt.

Certains fers d'usine contiennent la même proportion de carbone combiné. Après la chloruration, le charbon très-volumineux a brûlé comme de l'amadou, quand on a chauffé l'extrémité de la nacelle de platine dans laquelle il était placé.

Ces deux analyses diffèrent notablement de celles qui ont été faites antérieurement par le duc de Luynes et par Rivot.

Fer météorique de Lenarto (*Hongrie*). — L'échantillon examiné contenait :

Fer	91,50
Nickel	8,58
Cuivre	traces
Carbone	0,00
Soufre	0,00
Résidu insoluble	0,30
	100,38

On n'a pas cherché le phosphore, le chrome, le cobalt.

Le résidu obtenu après la chloruration était d'un gris métallique. Il a donné, quand on l'a chauffé à l'air, quelques étincelles brillantes ; la matière brûlée avait une teinte brune qui disparaissait par la réduction dans le courant d'hydrogène : cet effet est dû vraisemblablement à quelques particules de fer. Il n'y aurait donc dans ce fer ni du carbone combiné, ni du graphite, car on aurait aperçu ce dernier dans le résultat de la chloruration.

Cette composition diffère peu de celle que Wehrle assigne au fer de Lenarto.

Analyse de quelques minéraux suédois (1).

I. *Nohlit* (2). — M. NORDENSKIŒLD a donné ce nom à un minéral trouvé dans le granite, à Nohl, près Kongelf, accompagné de grands cristaux d'épidot et de gadolinite (?). La nohlite forme des masses non transparentes, noires, brunâtres, d'une densité égale à 5,08; dureté $=4,5$-5, fragile; cassure raboteuse, éclat vitré ou faiblement métallique. Sa poudre est brune. Le minéral donne de l'eau quand on le chauffe; il est très-peu fusible, il se dissout dans le borax et le sulfate de soude avec une couleur d'urane. Il est décomposé par l'acide sulfurique. Une analyse préliminaire a donné :

Nb^2O^5	ZrO^2	UO	YO(ErO)	Ce(LaDi)O	CaO	Mgo(MnO)	FeO	CuO	H^2O
50,43	2,96	14,43	14,36	0,25	4,67	0,28	8,09	0,11	4,62

100,20

Elle répond à la formule :

$$R^5.O^6.2NbO + 1\frac{1}{2}\ H^2O.$$

II. *Spodiosite.* — M. TIBERG (3) a trouvé dans la mine de Nyttsta, en Vermland, une espèce de minéral qu'il appelle *spodiosit* (σποδιος). Elle cristallise dans le syst. *rhombique* ($\infty \bar{P} \infty$, ∞P, P, $2 \breve{P} \infty$), l'angle $\infty \bar{P} \infty : P = 132°$, l'angle des faces $\infty P = 96°$, l'angle (polaire) de $P = 62°$ et de $2 \breve{P} \infty = 33°$.

Les cristaux sont en grandes tables de couleur cendrée. Poudre blanche, éclat vitré; fragile, un peu transparent. Densité $=2,94$. Dureté $=4,8$. Difficilement fusible, aisément soluble dans l'acide chlorhydrique. L'analyse de M. C. H. *Landstræm* a donné :

$Ca^4O^6 2PO$	$Ca^3.O^6.2As\bar{O}$	$\widehat{Ca}Cl^2$	$CaFl^2$	$Ca.O^2.CO$	$Mg.O^2.CO$	$Mn.O^2.CO$	FeO	$Al\ O^3$	H^2O	Insoluble dans HCl
70,30	0,41	0,19	14,04	2,43	4,76	0,89	1,20	1,11	2,70	1,15

99,18

La formule qui s'accorde le mieux avec l'analyse est :

$$4CaFl^2(Cl^2) + 5Ca^3.O^6.2PO(AsO);$$

mais la plus probable semble être $CaFl^2 + Ca^3.O^6.2P\ddot{O}$ (4).

(1) Correspondance de M. Clève, de Stockholm.

(2) *Nordenskiœld Geologiska föreningens i Stockholm förhandlingar*, t. I, n° 1, p. 7.

(3) *Tiberg*, *ibid.*, t. I, n° 5, p. 84.

(4) Remarque de M. Clève.

III. *Géokronite* de Bjœrkskogsnæs, à Grythytta, analysé par M. Nauckhoff (1). Elle a été trouvée dans la dolomite, accompagnée de blende, talc et granulite, couleur noire, poudre noire, cassure raboteuse, pesanteur spéc. = 6,26; très-fusible au chalumeau.

Pb	Ca	Fe	SO	S	
57,95	5,93	0,11	17,33	17,37	99,05.

Sa formule est 5 (Pb,Cu,Fe) S + Sb^2S^3.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur la constitution des dérivés de la benzine, par M. V. de Richter (2).

L'auteur, dans un travail précédent (3), a montré que les substances de la série de la dinitrobenzine (les soi-disant dérivés *para* de la benzine et du phénol) appartiennent à la série de l'acide salicylique. D'un autre côté, il a fait voir que la quinone et par suite ses dérivés (orthonitrophénol, benzine bromonitrée fusible à 125°) doivent être rangés dans la série de l'acide orthoxybenzoïque.

Il aborde maintenant une question très-discutée et très-importante, à savoir le rapport qui existe entre les trois séries du toluène et celles du xylène. L'hypothèse la plus généralement admise classe dans la même série les acides orthoxybenzoïque et phtalique, dans une seconde les acides salicylique et isophtalique, et enfin dans la troisième les acides paroxybenzoïque et téréphtalique. De ces trois rapprochements le troisième paraît incontestable aujourd'hui. Dans ces derniers temps, M. V. Meyer et MM. Ramsay et Fittig (4) ont publié des recherches qui tendraient à ranger l'acide orthobenzoïque dans la série de l'acide isophtalique, et l'acide salicylique dans la série phtalique.

Pour apporter quelques faits à la solution de cette question, l'auteur a appliqué la réaction des cyanures sur les dérivés nitrés et est arrivé à un résultat contraire à celui de M. Meyer et en accord avec l'hypothèse généralement admise.

(1) *Ibid.*, t. I, n° 5, p. 88.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 422. — 1872, n° 9.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 121. — 1871.
(4) Voyez *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIV, p. 321, et t. XVII, p. 369.

Lorsqu'on nitre le toluène bromé solide, il se forme deux toluènes bromonitrés isomères, l'un fusible à 43°, l'autre liquide.

Le solide est le parabromo-métanitrotoluène $C^7H^6(AzO^2)^mBr^p$, car M. Hübner l'a transformé en paratoluidine; d'un autre côté, M. Heynemann l'a obtenu en partant du dinitrotoluène.

Le toluène bromonitré liquide ne peut donc être que l'orthonitro-parabromo-toluène $C^7H^6(AzO^2)^oBr^p$.

Le toluène bromonitré solide a été chauffé en vase clos à 220° avec du cyanure de potassium en solution alcoolique; il se forme du carbonate d'ammonium et du nitrite de potassium, et le produit de la réaction dégage beaucoup d'ammoniaque lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse alcoolique. Il se forme dans cette réaction du toluonitrile bromé, que la potasse convertit en acide bromo-toluique. L'acide précipité par l'acide chlorhydrique et purifié par dissolution dans le carbonate d'ammonium et par le charbon animal donne des sels de baryum et de calcium très-solubles et cristallisant difficilement.

L'auteur a traité cet acide par l'amalgame de sodium jusqu'à ce que la totalité du brome ait été enlevée.

L'acide toluique précipité de son sel de sodium par l'acide chlorhydrique cristallise en belles aiguilles, très-solubles dans l'eau bouillante, assez solubles à froid. Il fond entre 105 et 106°; après sublimation il fond à 108°. Le *sel de calcium* cristallise en aiguilles aplaties, groupées concentriquement, très-solubles et renfermant

$$(C^8H^7O^2)^2Ca + 3\frac{1}{2}H^2O.$$

Il perd déjà 3 mol. d'eau dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique, et le reste à 140°.

Le *sel de baryum* contient 2 mol. d'eau de cristallisation. Il cristallise en lamelles brillantes, moins solubles que le sel de calcium.

L'acide obtenu par l'auteur se rapproche donc de l'acide isotoluique; et c'est seulement dans le point de fusion qu'il existe un écart notable. Mais l'auteur suppose que l'acide isotoluique décrit par Ahrens n'était pas complétement pur. D'ailleurs le fait suivant ne laisse plus de doute sur la nature de l'acide obtenu par l'auteur. Soumis à l'action d'un mélange oxydant formé de bichromate de potassium, d'acide sulfurique et d'eau, il se transforme en acide *isophtalique*.

Le toluène bromonitré liquide, qu'on ne peut débarrasser complétement de la modification solide, chauffé avec du cyanure de po-

tassium et de l'alcool, n'a fourni à l'auteur qu'une petite quantité d'acide isotoluique. Ce corps n'est donc pas attaqué, et la formation de la petite quantité d'acide isotoluique est due à l'impureté du bromonitrotoluène.

L'auteur a encore fondu les sels de potassium des acides méta-bromobenzoïque et méta-iodobenzoïque dérivés de l'acide anthranilique, avec du formiate de sodium, mais sans obtenir le résultat désiré ; il y a simplement formation d'acide benzoïque.

D'un autre côté, en distillant l'oxamide dérivée de la paratoluidine avec de l'acide chlorhydrique, il n'a pu obtenir que des traces de nitrile.

D'après les résultats de l'auteur, l'acide salicylique appartiendrait donc à la série isophtalique. Mais en présence des réactions contradictoires observées par différents chimistes, ses expériences ne peuvent décider définitivement la question ; elles montrent combien il faut être prudent avant de tirer d'une expérience une conclusion sur la constitution d'un corps. Dans une foule de cas il y a une transposition moléculaire, et on passe d'une série à une autre.

Sur quelques dérivés de la naphtaline, par M. BATTERSHALL (1).

Dans une précédente note (2), l'auteur a fait connaître l'*aldéhyde naphtoïque*. Le produit qu'il a décrit n'était pas pur, car il laisse déposer par le repos des cristaux isolés, tandis que la majeure partie reste liquide. Cela devait tenir à ce que l'acide naphtoïque était mélangé d'acide isonaphtoïque. Ces deux acides sont faciles à séparer par leurs sels de chaux, qui sont très-inégalement solubles. Le naphtoate de calcium pur, soumis à la distillation avec du formiate, n'a pas fourni trace d'aldéhyde naphtoïque, mais seulement de la naphtaline. Ce résultat inattendu ne peut être dû qu'à ce que le naphtoate se décompose à une température inférieure à celle qui est nécessaire pour produire la réaction. Mais ce qu'il y a de singulier, c'est que si le naphtoate retient un peu d'isonaphtoate, il prend part à la réaction pour donner une aldéhyde liquide. L'isonaphtoate de calcium, traité de même, fournit, outre un peu de naphtaline, une aldéhyde volatile cristallisable en cristaux d'un blanc éclatant, qu'on purifie en la combinant au bisulfite de sodium.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VII, p. 673.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 337.

Cette aldéhyde est à peu près insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle cristallise en grandes lames fusibles à 59°,5. Le permanganate de potassium la transforme en acide isonaphtoïque. L'acide nitrique la convertit en un corps nitré non acide. Sous l'influence de l'amalgame de sodium, elle donne une combinaison incristallisable.

Hydroïsonaphtamide. — Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs jours, dans un flacon bien bouché, une solution d'aldéhyde isonaphtoïque dans l'alcool ammoniacal, il se sépare de petits cristaux durs d'une combinaison correspondant à l'hydrobenzamide, et renfermant

$$(C^{10}H^{7}.CH)^{3}Az^{2}.$$

L'hydroïsonaphtamide est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. L'alcool bouillant la dédouble à la longue en aldéhyde isonaphtoïque et ammoniaque. Ce dédoublement a lieu également avec les acides étendus. Cette amide fond à 146-150° en se transformant en une masse vitreuse jaune.

Acides sulphonaphtoïques. — L'acide naphtoïque se dissout dans l'acide sulfurique fumant; après vingt-quatre heures, l'eau ne précipite plus cette solution. Neutralisée par le carbonate de baryum, filtrée et concentrée, elle fournit des cristaux d'un sel barytique qui, purifié par plusieurs cristallisations, forme des cristaux monocliniques volumineux, transparents et incolores, ayant pour composition

$$C^{10}H^{6}\left\{\begin{matrix}COO\\SO^{2}O\end{matrix}\right\}Ba + 4H^{2}O.$$

L'acide mis en liberté de ce sel est très-soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 230-240°.

L'auteur désigne cet acide sous le nom d'*acide α-sulfonaphtoïque*. Les eaux mères du sel barytique α fournissent par la concentration un autre sel barytique beaucoup plus soluble, le sel β, et se séparant en agrégations confusément cristallines. La composition de ce sel est la même que celle du précédent.

Sur quelques produits dérivés de l'aloès du Natal, par M. W. A. TILDEN (1).

M. Fluckiger (2) a retiré de cet aloès un principe qu'il a nommé

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 229.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 328.

nataloïne. Ce principe diffère de l'aloïne et de celui que fournit l'aloès des Barbades, en ce qu'il ne donne pas d'acide chrysamique par l'oxydation, mais de l'acide picrique et de l'acide oxalique. Il est aussi plus soluble dans l'eau et dans l'alcool. La nataloïne ne contient pas d'eau de cristallisation. L'auteur lui assigne la formule $C^{25}H^{28}O^{11}$. Il n'a pu en obtenir de dérivés chlorés, bromés ou nitrés. Traitée par le chlorure d'acétyle, elle donne des tables rhombiques ou des octaèdres microscopiques d'une combinaison acétylée qui renferme

$$C^{25}H^{24}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{11}.$$

La fusion avec la potasse la transforme en acide paroxybenzoïque et en β orcine.

Sur l'acide chrysamique, par M. W. A. TILDEN (1).

Cet acide se prépare avec le plus d'avantage à l'aide de l'aloès des Barbades. On agite cet aloès avec sept à huit fois son poids d'eau bouillante additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. On laisse reposer vingt-quatre heures, on décante et on évapore à consistance sirupeuse. Le résidu laisse déposer après un ou deux jours une masse grenue et cristalline qu'on sépare de leurs eaux mères par expression. On obtient ainsi 20 à 25 0/0 de ces cristaux, auxquels l'auteur donne le nom de *barbaloïne*. On introduit celle ci dans six fois son poids environ d'acide azotique fumant, puis l'on ajoute de l'eau.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur le métasilicate de sodium $SiO^{3}Na^{2}+5H^{2}O$, par M. Th. PETERSEN (2).

Ce sel a été observé dans une fabrique de produits chimiques. Il se sépare en cristaux volumineux lorsqu'on concentre à 37° B. la solution du dépôt ocreux qui s'était séparé par la fusion d'une soude brute. Ces cristaux sont incolores, limpides, fusibles dans leur eau de cristallisation; le produit déshydraté se redissout faci-

(1) *Chemical News*, t. xxv. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 486.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 409. — 1872, n° 9.

lement dans l'eau. Ils renferment $SiO^3Na^2+5H^2O$ et appartiennent au système clinorhombique.

Inclinaison des axes = 84°,10′.

Rapport des axes = 1,723771 : 1 : 1,4365492.

On connaît déjà des cristaux de silicate de soude hydraté, avec $9H^2O$ et $6H^2O$ (Fritzsche) ; avec $8H^2O$ (Herrmann), et avec $7H^2O$ (Yorke).

Sur la composition de deux échantillons de fonte cristallisée, par M. C. RAMMELSBERG (1).

L'auteur a observé dans la cassure d'un cylindre de laminoir des agrégations d'octaèdres réguliers, à beaux reflets irisés. Densité = 7,285. Sa teneur en éléments électronégatifs était la suivante :

Graphite	1,121
Carbone	1,963
Silice	1,537
Soufre	0,113
Phosphore	0,041

L'auteur regarde la fonte comme un mélange isomorphe et non comme un carbure de fer défini. Il rappelle que le fer, comme le carbone, le silicium et le phosphore, appartient au système régulier.

Il donne ensuite l'analyse d'une fonte blanche cristalline, d'une densité égale à 7,617 et renfermant :

Carbone	2,820
Silice	0,334
Phosphore	0,086
Soufre	0,0.

Sur la poudre de blanchiment, par M. CRACE-CALVERT (2).

Pour analyser le chlorure de chaux, l'auteur en épuise par l'eau un poids connu. La solution filtrée est traitée par un courant d'acide carbonique qui décompose l'hypochlorite, puis la liqueur est soumise à une ébullition prolongée pour décomposer le bicarbonate.

Le carbonate de chaux est recueilli sur un filtre, lavé et pesé. La liqueur contient le chlorure de calcium dont on dose le chlore par le nitrate d'argent.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 430. — 1872, n° 9.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1411.

L'analyse d'un grand nombre de poudres de blanchiment des provenances les plus diverses donne environ les proportions de 2 parties de chlorure de calcium pour 1 partie d'hypochlorite.

Composition du verre dévitrifié, par M. H. WIESER (1).

L'auteur a soumis à une analyse comparative du verre cristallisé et le même verre n'ayant pas subi d'altération. Voici les résultats de ces analyses :

	Verre cristallisé.	Verre amorphe.
Silice	76,73	77,08
Alumine	1,01	2,08
Oxyde ferreux	0,57	0,22
Chaux	5,37	5,77
Magnésie	0,41	traces.
Oxyde manganeux	0,33	0,14
Potasse	7,15	1,18
Soude	7,77	13,88
Soufre	0,02	0,25
	99,36	100,60

La présence du soufre résulte de l'emploi du sulfate de soude.

Sur un nouveau procédé pour obtenir la reproduction des dessins, par M. B. RENAULT (2).

Si l'on trace sur un papier un peu fort et glacé un dessin avec une encre collante, et si l'on passe sur les traits une poudre métallique (de bronze du commerce par exemple), on obtient une espèce de planche qui permet de transporter les dessins les plus variés sur du papier sensibilisé. Ce papier se colore en noir par la réduction que produit le métal pulvérulent.

Comme on peut, en ramollissant l'encre par la vapeur d'alcool, renouveler la poudre métallique quand elle a été épuisée en réagissant sur le papier sensibilisé, l'auteur pense qu'on pourra tirer parti de ce nouveau genre d'impression.

En remplaçant dans la photographie au charbon la poudre colorante par une poudre métallique, il a obtenu l'impression des épreuves sur papier sensibilisé.

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 390.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1412.

Sur la teinture de l'ivoire végétal, par M. Léop. MUELLER (1).

L'ivoire végétal est le fruit d'une espèce de palmier, le *Phytelephas monocarpa*, qui croît dans les régions septentrionales de l'Amérique du Sud. Ce fruit possède, comme la châtaigne, un péricarpe épineux, puis un endocarpe très-dur qui enveloppe une ou plusieurs amandes extrêmement dures, constituant l'ivoire végétal. Cette matière sert à la fabrication de divers objets, notamment de boutons. Elle se comporte à l'égard des matières colorantes tout autrement que les fibres végétales. Ainsi, elle ne supporte pas les bains acides. Pour la teindre (ce qui se fait sur les objets tout fabriqués et parfaitement nettoyés), il faut les faire bouillir pendant très-longtemps dans le bain de teinture parfaitement clair, auquel on n'ajoute que peu à peu la matière colorante.

Pour le *rouge*, on ajoute peu à peu au bain bouillant de petites quantités de rouge d'aniline en solution limpide; lorsque la nuance est atteinte, on sèche les objets sur un tamis, puis on les polit.

Pour le *jaune*, on emploie de l'acide picrique ou, pour les nuances foncées, le bichromate de potasse; seulement dans ce dernier cas il faut tenir compte de ce fait que le ton monte beaucoup par la dessiccation.

Le *vert* s'obtient par le vert à l'iode, associé ou non à l'acide picrique; on opère à 50° ou même à froid.

Le *violet*, le *bleu*, le *brun*, plus ou moins nuancé, s'obtiennent avec les couleurs d'aniline.

Le *brun* peut également s'obtenir avec le cachou après un passage au sulfate de fer ou de cuivre bouillant.

Pour le *gris*, le sumac donne de bons résultats; après le passage dans le bain de teinture, on passe au sulfate de fer bouillant.

Le *noir* est obtenu par le bois bleu et le chromate de potasse.

On blanchit facilement l'ivoire végétal en le faisant digérer pendant une nuit dans une solution de permanganate, puis dans de l'acide sulfureux.

Calcination des os en vase clos et production d'ammoniaque, par MM. DUNOD et BOUGLEUX (2).

MM. Dunod et Bougleux emploient pour recueillir les gaz et

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 399.
(2) *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, n° 11. — 1872.

l'ammoniaque provenant de la calcination des os, des cornues semblables à celles des usines à gaz, et un système de condensation et de refroidissement analogue à celui usité dans ces usines.

Au sortir des cornues, le noir est immédiatement versé dans de grands étouffoirs en tôle, afin que le refroidissement puisse se faire à l'abri de l'air.

Les gaz qui s'échappent pendant la calcination sont dirigés dans un réfrigérateur à colonne, composé de dix tuyaux ascendants et de dix descendants; pour achever la condensation, les gaz passent dans une chambre sous une pluie d'eau, et de là ils sont dirigés au gazomètre ou directement aux foyers des cornues pour y être brûlés.

Dans cette opération les eaux se sont chargées d'ammoniaque de produits goudronneux et empyreumatiques, etc. Pour leur enlever ces différents produits, on les laisse séjourner pendant un certain temps dans de grandes citernes, puis on les soutire par décantation. Les eaux sont envoyées, pour être traitées par la chaux, dans l'appareil de M. Mallet, l'ammoniaque qui se dégage est condensée dans de l'acide sulfurique impur. Le sulfate d'ammoniaque ainsi produit est employé directement en agriculture.

Par ce procédé, MM. Dunod et Bougleux recueillent 7 à 8 kilogr. de sulfate d'ammoniaque par 100 kilogr. d'os calcinés.

Sur les principaux gisements de phosphate de chaux en France, par M. de MOLON (1).

M. de Molon, en 1856, a attiré l'attention sur l'emploi des phosphates de chaux en France. Déjà à cette époque, il avait signalé la présence de la chaux phosphatée dans les terrains jurassiques et surtout dans les terrains crétacés, où on la trouve sous forme de nodules ou de concrétions. Les argiles du Gault paraissent être le principal gisement.

Il faut encore rattacher au même terrain les phosphates riches qui se trouvent dans le Bas-Boulonnais, dans le Pas-de-Calais, les Ardennes, la Meuse, la Marne, la Haute-Marne, l'Aube et l'Yonne, et qui s'étendent de Wassigny à Saint-Florentin; dans la Côte-d'Or, la Haute-Saône près de Pontarlier, le Jura à Métabief, l'Isère à Villars-de-Lans, les Alpes-Maritimes à Escragnolles et dans le vallon de Clar, la Drôme entre Montélimart et le Pont-Saint-Esprit.

Les départements du Calvados, Orne, Sarthe et Eure-et-Loir

(1) *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, n° 11. — 1872.

contiennent des nodules dans les trois étages du terrain crétacé (deux étages supérieurs) et les sables et grès cénomaniens, au Mans, à Yvré-l'Évêque, etc.

Les phosphorites des départements du Lot et autres limitrophes sont maintenant l'objet d'une exploitation étendue.

Il faut signaler dans Tarn-et-Garonne les gisements de Caylus, Mouilhac, Bach, Montricoux, Saint-Projet et Coutayrac. Dans le Lot, ceux de Larnagol, Gréalou, Saint-Jean-de-Luis. Dans l'Aveyron, où aucune exploitation n'est encore signalée, il existe de nombreux gisements, tels que ceux de Villeneuve, Clognac, Naussac, etc.

Ils se présentent en masses amorphes mélangées d'argile rouge dans des poches irrégulières, des cavités verticales, ou même quelquefois en couches intercalées entre les calcaires de l'étage supérieur ou de l'étage moyen de l'oolithe.

La chaux phosphatée, l'argile rouge et une terre phosphatée formant le passage de l'une à l'autre, contiennent des ossements de mammifères assez abondants qu'on rapporte au terrain miocène, mais qui pourraient bien être d'un âge plus récent.

En 1868, la production des phosphates pulvérisés s'élevait à 340 000 tonnes et alimentait quatre-vingt-dix usines; depuis cette époque la production s'est continuellement accrue d'une manière importante.

Revue des brevets français.

92884. — *Emploi de l'air et du calorique combinés pour l'extraction de l'ammoniaque des liquides où elle existe.* Blanchard, Bang et Provost, 4 octobre 1861.

On additionne le liquide ammoniacal d'un lait de chaux et on y fait passer un courant d'air chaud ou on chauffe le liquide directement pendant qu'on insuffle de l'air. L'ammoniaque entraînée avec l'air est absorbée par un acide (sulfurique, phosphorique, etc.). Ce procédé a l'avantage d'expulser toute l'ammoniaque du liquide.

92929. — *Procédé d'apprêt animalisateur du coton pour la teinture.* Muller (Hard, Suisse), 6 octobre 1871.

On prépare une dissolution de soie, en versant sur 1 p. de soie ou de déchets (renfermant environ 40 °/₀ de fibres animales) 6 à 8 p. d'acide chlorhydrique à 25° B. L'acide chlorhydrique peut être remplacé par une solution d'oxyde de cuivre ou de nickel ammoniacal ou tout autre agent capable de dissoudre la soie.

Au commencement, la dissolution présente une consistance pâteuse, mais une agitation d'une à deux heures la rend complétement liquide; en même temps la liqueur se colore en brun violet. On la clarifie par décantation et on la filtre sur une couche de sable quartzeux.

Finalement on l'étend d'eau jusqu'à formation d'un trouble.

Dans la solution ainsi préparée on trempe le coton à l'état de fibre ou de tissus après l'avoir cuit dans l'eau et desséché. On le retire après deux à trois minutes de trempe, on le presse, on l'essore et on le lave pendant une à deux heures dans l'eau courante. Ce lavage peut se faire avec un alcali ou un acide faible, suivant l'agent qu'on a employé pour dissoudre le coton.

Par ce traitement le coton acquiert un éclat et un toucher soyeux, et il est prédisposé à la teinture. Les couleurs d'aniline et d'autres matières colorantes peuvent être fixées très-facilement sur ce *coton animalisé*.

92959. — *Perfectionnement dans le lavage, nettoyage et purification du pétrole, ainsi que dans l'appareil employé à cet effet.* Howell de Lincoln, Canada, 7 octobre 1871.

L'inventeur traite les pétroles bruts ou le résidu de distillation du pétrole dans des alambics d'une construction spéciale et munis d'agitateurs, par un agent chimique capable de fixer les impuretés. L'huile, à la sortie des alambics, est conduite dans des cuves de repos, où elle dépose les matières étrangères.

92988. — *Dépôt de nickel sur tous les métaux par le courant électrique.* Deville-Massot et de Pollone, 12 octobre 1871.

On fait un mélange de sulfate ou de chlorure de nickel, d'ammoniaque et d'eau distillée, on place ce mélange dans un vase et on fait passer le courant électrique en mettant l'objet à nickéler en communication avec le pôle négatif. L'anode est formée de petits cubes de nickel du commerce placés à l'entour du bain.

93006. — *Fabrication d'un engrais mixte.* Tessier frères; Paris, 12 octobre 1871.

Le brevet décrit d'une manière très-étendue les procédés d'utilisation de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque.

On les fait réagir directement sur le superphosphate de chaux et on obtient de cette manière un magma fluide renfermant du phosphate et carbonate de calcium et du phosphate et carbonate d'ammonium. Pour rendre ce magma plus transportable et pour en faire

en même temps un engrais complet, on le mélange avec une certaine quantité d'un sel sec comme le *sel d'été brut* (produit direct de l'évaporation des eaux mères du sel marin) de *kieserite* ou de *kaïnite* calcinées, ou enfin certains sels de fer ou d'alumine anhydres.

Les chiffres suivants, qui indiquent la composition de deux de ces mélanges, suffiront pour faire ressortir leur composition :

1°	Superphosphate de chaux à 25 %..........	500	kilogr.
	Eau ammoniacale à 10,5 kil. AzH^3 par hectol.	2,5	hectol.
	Mélange de $\frac{1}{2}$ kaïnite et $\frac{1}{2}$ kieserite calcinés..	200	kilogr.
2°	Superphosphate de chaux à 25 %..........	3000	kilogr.
	Eau ammoniacale à 17,5 kil. AzH^3 par hectol.	15	hectol.
	Mélange de $\frac{1}{3}$ de sulfate de potasse et de $\frac{2}{3}$ de sulfate de magnésie séché..............	100	kilogr.
	Sulfate de protoxyde de fer desséché.......	200	kilogr.
	Sulfate d'alumine desséché...............	150	kilogr.

Revue des brevets anglais.

2845. — *Utilisation et purification des liqueurs provenant du lavage du gaz d'éclairage.* G. C. Bell, W. D. Greeg et R. R. Kelly, 24 octobre 1871.

Les liqueurs provenant de la purification du gaz sont privées de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque qu'elles renferment (le procédé suivi n'est pas décrit), puis à les employer de nouveau et continuellement à de nouvelles opérations.

2868. — *Fabrication de sulfate de soude.* W. Gossage et F. H. Gossage, 25 octobre 1871.

Les chlorures de potassium ou de sodium sont divisés mécaniquement, et la décomposition est facilitée au moyen d'un mélange gazeux (air et vapeur d'eau) dirigé à un certain moment à travers la masse.

2874. — *Perfectionnements dans la fabrication des phosphates.* E. W. Parnell, 26 octobre 1871.

Les phosphates de chaux et de magnésie, ou chacun d'eux séparément à l'état impur, sont traités par l'acide chlorhydrique ; la liqueur claire est décantée; on mélange alors le résidu avec le carbonate de chaux provenant de la fabrication de la soude caustique (boue de chaux). Le mélange est lavé à l'eau, puis séché ; dans cet état, il peut déjà être employé en agriculture. Il est, en tout cas,

facile, pour le transformer en phosphates solubles, de le traiter par l'acide sulfurique.

2878. — *Herbes maritimes*. B. G. Angell, 26 octobre 1871.

L'essence de ces herbes est extraite au moyen de la distillation ou autrement. Elle se présente sous l'aspect d'une gelée contenant de l'*ozone*. Suivant l'inventeur, il suffit, pour obtenir de l'eau ozonisée, de mélanger cette gelée avec de l'eau.

2888. — *Cuir artificiel*. W. Brown, 27 octobre 1871.

On mélange des déchets de peaux, de laine, de chanvre ou d'autres matières filamenteuses, végétales ou animales, après les avoir traitées par les alcalis et les avoir divisées, avec les substances suivantes, par 1 kilogr. de matière brute : 4 onces d'acide sulfurique, 1 once d'huile de lin, 2 livres de savon brut, 1 livre de soude et 3 livres d'alun. On étend ce mélange sur des aires et on le laisse sécher.

2920. — *Régénération des alcalis*. W. F. Catcheside, 31 octobre 1871.

Cette invention consiste à régénérer les alcalis ayant servi à la préparation de la pâte à papier par le bois. Les lessives alcalines contenant les matières résineuses, siliceuses et colorantes sont précipitées au moyen de bases métalliques.

On obtient ainsi les bases à l'état caustique dans la liqueur qui surnage. Le précipité contenant les matières résineuses, siliceuses, colorantes et les sels des bases métalliques, est calciné, le produit restant contient 80 à 95 °/₀ de la base ou des bases métalliques primitivement employées.

Ces bases régénérées peuvent servir de nouveau pour la précipitation de nouvelles lessives.

2926. — *Traitement des eaux d'égouts*. A. P. Vassard, 1er novembre 1871.

Les eaux d'égouts ou les liqueurs ammoniacales sont soumises à l'action de deux composés chimiques. Le premier consiste en un mélange de baryte et de biphosphate de chaux, et le second en un mélange de chlorure de magnésium et d'aluminate de soude. On peut encore substituer à ces composés le sulfure de baryum et le superphosphate ordinaire de chaux, ou un sel soluble de ces bases.

2960. — *Distillation de naphte*. A. M. Clark, 3 novembre 1871.

Il est décrit dans cette patente un appareil permettant de séparer

les hydrocarbures volatils par des vaporisations et des condensations répétées. L'opération est continue et donne par une seule distillation un résultat équivalent à un grand nombre de distillations fractionnées. L'appareil décrit est sous beaucoup de rapports analogue à celui employé dans la rectification des alcools et connu sous le nom d'appareil à colonne.

2962. — *Préparation de certains sels.* E. Bramwell, 4 novembre 1871.

Cette patente a pour objet une description spéciale d'appareils pour le traitement de certains sels au moyen des gaz ou des vapeurs. L'appareil est à double fond, percé de trous, à chacun desquels correspondent des tiges, barres ou tubes en métal ou en poterie, qui facilitent le passage aux gaz et aux vapeurs.

2963. — *Dessiccation du chlore gazeux.* W. Weldon, 4 novembre 1871.

Le chlore gazeux ou mélangé à d'autres gaz est dirigé sur de la chaux vive ou du chlorure de magnésium, ou un mélange de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium.

2975. — *Traitement des eaux d'égouts.* J. Cole et W. Abbott, 4 novembre 1871.

Les précipités ou les dépôts sont rassemblés dans de grands réservoirs, qui sont disposés de manière à pouvoir recevoir des courants d'air ou des gaz chauds. Les gaz qui se dégagent sont brûlés, ou traités par diverses méthodes.

2983. — *Fabrication de phosphate d'ammoniaque tribasique.* A. M. Clark, 6 novembre 1871.

Cette invention se rapporte à la fabrication d'un nouveau produit chimique, le phosphate tribasique d'ammoniaque solide. Ce sel, $PhO^5 3AzH^4O$, se prépare en versant une solution aqueuse plus ou moins concentrée d'ammoniaque dans une solution pure et concentrée (marquant 30 ou 25° B.) acide (ou bibasique) de phosphate d'ammoniaque. Le phosphate tribasique ainsi produit étant un peu moins soluble que les phosphates employés, se précipite le premier. On le sépare des eaux mères au moyen de la presse hydraulique, d'essoreuses, ou par tout autre moyen.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les combinaisons de l'yttrium et de l'erbium, par MM. P. T. CLÈVE et O. HŒGLUND (1re partie).

Gadolin découvrit en 1794 dans la gadolinite une terre nouvelle, l'yttria; Eckeberg y rencontra quelques années plus tard, en 1802, la glucine qui venait d'être découverte par Vauquelin. En 1814, Berzelius prouva que l'yttria contenait de l'oxyde de cérium, dont il avait fait la découverte quelques années auparavant. M. Berlin a publié en 1835 une histoire de l'yttria, accompagnée de l'étude de plusieurs combinaisons. Mosander, qui avait trouvé antérieurement que l'oxyde de cérium est un mélange de trois oxydes différents, annonça en 1843 que l'yttria renferme de même trois oxydes : l'yttria, la terbia et l'erbia. Seulement la faible quantité de gadolinite sur laquelle il avait opéré ne lui avait pas permis d'obtenir ces oxydes dans un état de pureté parfaite.

En 1860, M. Berlin publia un nouveau mémoire, en langue suédoise, dans lequel se trouvent consignées ses longues et pénibles recherches pour isoler les terres de la gadolinite. Il reconnut que l'yttria brute ne contient que deux oxydes : l'yttria elle-même et l'erbine, la terbine de Mosander n'étant qu'un mélange des deux autres. Il trouva pour l'yttrium le poids atomique 59,7 (O = 16) et pour l'erbium 108.

Quatre ans plus tard, M. Popp publia également des recherches sur l'yttria, d'où il concluait, contrairement aux résultats de Mosander et de Berlin, que l'yttria n'est pas un mélange. Cette conclusion fut complétement réfutée en 1866 par MM. Bahr et Bunsen, qui confirmèrent par contre les résultats de M. Berlin. Ils trouvèrent que l'yttria est complétement différente de l'erbine; que le poids atomique de l'yttrium est égal à 61,8, et celui de l'erbium à 112,6. Ils reconnurent que les sels d'yttrium sont incolores et que leurs solutions ne présentent pas de bandes d'absorption; que

les sels d'erbium ont une belle couleur rose et que leurs solutions présentent un spectre d'absorption tout à fait différent de celui des solutions de didyme. MM. Bahr et Bunsen ne réussirent pas à trouver la troisième terre de Mosander, la terbine.

Peu de temps après, M. Delafontaine annonça que l'yttria brute renferme réellement les trois terres de Mosander; que l'erbine de MM. Bahr et Bunsen n'était autre que la terbine de Mosander et que l'erbine est un oxyde tout à fait différent.

Il trouva pour le poids atomique de l'yttrium le nombre 58,26, et pour celui de l'erbium 79,4. Les sels de l'erbium de M. Delafontaine ne donnèrent pas de spectre d'absorption. La présence de l'erbine dans les oxydes de cérium avait probablement échappé à MM. Bahr et Bunsen, parce qu'elle donne, d'après M. Delafontaine, un sulfate potassique double, très-peu soluble dans une solution saturée de sulfate potassique neutre.

Nous avons entrepris de nouvelles recherches sur les terres de la gadolinite pour déterminer si elles sont au nombre de deux ou de trois, et dans le but d'étudier quelques-unes de leurs combinaisons pour arriver à trouver une méthode de séparation et des caractères distinctifs pour chacune d'elles. Nous nous sommes partagé ces recherches de la manière suivante : M. Clève a cherché à obtenir l'erbine de M. Delafontaine et a étudié les combinaisons de l'yttrium; M. Hoeglund a étudié les combinaisons de l'erbium (de Berlin et de MM. Bahr et Bunsen).

Nous avons cherché en vain la troisième terre (l'erbine de M. Delafontaine) parmi les sels potassiques doubles ou dans les premiers précipités partiels d'oxalates; nous n'avons obtenu ainsi que des mélanges d'erbine (de Bahr et Bunsen), d'yttria et de didyme.

L'yttria et l'erbine ont été préparées par la décomposition partielle des azotates mixtes, d'après la méthode de M. Berlin modifiée par MM. Bahr et Bunsen, et nous renvoyons au mémoire de ces savants pour le détail des opérations.

Pour la détermination des poids atomiques, nous avons transformé en sulfates une quantité déterminée des terres bien purifiées, d'après la méthode de MM. Bahr et Bunsen.

Poids atomique de l'yttrium. — Il a été trouvé égal à 59,7 ($O = 16$), moyenne de cinq expériences (maximum = 59,75, minimum = 59,62).

Il est extrêmement difficile de se procurer de l'oxyde d'yttrium correspondant à ce poids atomique, et, en partant de 2 kilogr. de

terre brute, nous n'en avons obtenu que 4 à 5 gr. Pour la préparation des sels, on a employé un oxyde moins pur, dans lequel le métal avait le poids atomique 61,8.

Poids atomique de l'erbium. — Il a été trouvé égal à 113,7, moyenne de quatre déterminations (maximum = 113,8, minimum = 113,7).

Nous avons cherché à préparer les métaux par l'électrolyse des chlorures en fusion, mais nous n'avons obtenu que des poudres noires dégageant un hydrogène fétide au contact de l'eau. Nous n'avons pas mieux réussi en réduisant les chlorures par le sodium; nous n'avons obtenu ainsi que des poudres grisâtres.

L'*oxyde d'yttrium* obtenu en calcinant l'hydrate au blanc, dans un four Deville, forme des fragments d'un blanc jaunâtre, aisément solubles dans les acides, même dans l'acide acétique. Poids spécifique = 5,03. Obtenu par la calcination de l'oxalate, il forme une poudre fine presque blanche ou légèrement jaunâtre. L'oxyde anhydre décompose les sels ammoniacaux à l'ébullition; il est un peu soluble dans le carbonate de potassium. Chauffé avec un peu de borax dans un four à porcelaine, pendant quelques jours, il cristallise en prismes microscopiques transparents.

L'*hydrate d'yttrium* est un précipité gélatineux blanc, qu'on obtient par l'addition d'un alcali fixe à un sel d'yttrium; l'ammoniaque précipite généralement des sels basiques. L'hydrate se dissout facilement dans les acides; il attire avec avidité l'acide carbonique de l'air et décompose les sels ammoniacaux.

L'*oxyde d'erbium*, préparé comme celui d'yttrium, à l'aide de l'hydrate, se présente en fragments durs, d'un rose sale. Poids spécifique = 8,9 à 8,8. Il se dissout avec difficulté dans les acides, même concentrés. L'oxalate donne par la calcination une poudre fine, d'un jaune rougeâtre, qui se dissout aisément dans les acides. L'oxyde d'erbium décompose les sels ammoniacaux à l'ébullition et se dissout faiblement dans les carbonates alcalins. On n'a pas réussi à obtenir l'erbine sous forme cristalline.

L'*hydrate* $2(ErH^2O^2)+H^2O$ (séché dans le vide) est un précipité rose. L'ammoniaque produit dans les sels d'erbium un précipité de sels basiques. L'hydrate d'erbium se dissout facilement dans les acides; il attire l'acide carbonique de l'air et décompose les sels ammoniacaux.

Les *sels d'yttrium* sont incolores. Leurs solutions n'ont pas de spectre d'absorption. L'azotate d'yttrium est précipité, ainsi que

celui d'erbium, par le carbonate de baryum, même à froid. Les sels d'yttrium sont en général moins solubles que les sels correspondants d'erbium.

Les *sels d'erbium* ont une belle couleur rose, et leurs solutions produisent des bandes d'absorption.

Le *chlorure d'yttrium* YCl^2+4H^2O forme des prismes aplatis, déliquescents, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Chauffé, il dégage de l'eau et beaucoup d'acide chlorhydrique et laisse un sel basique, sous la forme d'une poudre blanche.

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium..........	30,58	30,54	30,19
Chlore............	34,36	33,98	34,64

Le chlorure anhydre est obtenu par la fusion d'un mélange de chlorure hydraté et de sel ammoniac. C'est une masse cristalline blanche, se décomposant facilement à l'air humide.

Chlorure d'erbium $ErCl^2+4H^2O$. — Prismes roses, déliquescents, solubles dans l'alcool. Calciné, il laisse un chlorure basique.

	Trouvé.	Calculé.
Erbium..................	43,56	44,25
Chlore..................	27,73	27,68

Le chlorure anhydre ressemble au chlorure d'yttrium, mais il possède une belle couleur rose.

Bromure d'yttrium YBr^2+6H^2O. — Longues aiguilles incolores, hygroscopiques. Desséché sur l'acide sulfurique, il perd $2H^2O$. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium..................	19,13	18,74
Brome..................	49,18	48,51

Bromure d'erbium $ErBr^2+6H^2O$. — Longs prismes roses, très-déliquescents, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Il perd $1\frac{1}{2}H^2O$ par dessiccation sur l'acide sulfurique.

	Trouvé.	Calculé.
Erbium..................	29,94	29,75
Brome..................	42,84	41,94

Iodure d'yttrium. — Aiguilles incolores et déliquescentes, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Chauffé à 120°, il perd de l'iode. Il brunit rapidement à l'air.

L'*iodure d'erbium* ressemble en tout à l'iodure d'yttrium.

Fluorure d'yttrium YFl^2. — L'acide fluorhydrique produit dans

une solution d'azotate d'yttrium un précipité gélatineux se transformant par la chaleur en une poudre blanche pesante. Le fluorure ne se dissout guère dans les acides étendus; il est très-hygroscopique. On y a trouvé Y=61,66-61,74; le calcul exige 61,92 °/₀.

Fluorure d'erbium $ErFl^2$. — Poudre rosée ressemblant au fluorure d'yttrium.

Trouvé : Er=72,96-73,07; le calcul exige 74,95 °/₀.

Fluosilicate d'yttrium.—L'hydrate d'yttrium se dissout aisément dans l'acide fluosilicique concentré; mais la solution se prend après quelques heures en une gelée transparente. La solution donne par l'évaporation au bain-marie des sels basiques non cristallins.

Fluosilicate d'erbium. — Comme le précédent.

Ferrocyanure yttriopotassique $\left.\begin{matrix}K^2\\Y^3\end{matrix}\right\}12CAz.\overset{''}{Fe^2}+4H^2O$. — Poudre blanche qui se précipite par l'addition d'azotate d'yttrium à une solution de ferrocyanure de potassium

	Trouvé.	Calculé.
Fer	14,33	14,74
Yttrium	24,09	24,41
Potassium	9,30	10,30

Ferrocyanure erbinopotassique $\left.\begin{matrix}K^2\\Er^3\end{matrix}\right\}12CAz.\overset{''}{Fe^2}+xH^2O$. — Précipité blanc se colorant en vert à l'air :

	Trouvé.	Calculé.
Fer	11,77	10,95
Erbium	32,49	33,31
Potassium	8,09	7,64

Cobalticyanure d'yttrium $Y^3.Cy^{12}.Co^2+5H^2O$(?). — Si l'on mélange les solutions de cobalticyanure de potassium et d'azotate d'yttrium, il ne se produit pas de précipité; mais par l'addition de quelques gouttes d'alcool, on obtient un précipité abondant blanc, à peu près insoluble dans l'eau et dépourvu de forme cristalline.

	Trouvé.	Calculé.
Cobalt	16,45	16,96
Yttrium	24,58	26,20
Eau	12,74	12,72

Une solution de ferricyanure de potassium se comporte avec l'azotate d'yttrium comme le cobalticyanure.

Cobalticyanure d'erbium — Comme celui d'yttrium.

Sulfocyanate d'yttrium $Y(CAzS)^2+4H^2O$. — Prismes bien définis, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, inaltérables à l'air. Chauffé à 100°, il dégage de l'acide sulfocyanique. Il a donné à l'analyse :

Y=24,39-24,29; le calcul exige 24,10 %.

Sulfocyanate d'erbium $Er(CAzS)^2+4H^2O$. — Il ressemble au sel d'yttrium, mais il est rose.

Trouvé : Er=37,76-37,10; calculé : 37,65.

Platocyanure d'yttrium $Y.(CAz)^4.Pt+7H^2O$. — Il a été obtenu par le sulfate d'yttrium et le platocyanure de baryum. La solution incolore laisse déposer de beaux cristaux, assez volumineux (de quelques centimètres), bien définis, d'un rouge cerise par transparence; la lumière réfléchie est d'un vert métallique ou d'un violet bleuâtre, suivant l'incidence. Ce sel est aisément soluble dans l'eau. L'alcool absolu le prive d'une partie de son eau de cristallisation et change sa couleur en jaune citron. Chauffé à 100-120°, il perd 6 molécules d'eau :

Trouvé : 21,67; calculé : 22,15,

et se transforme en une poudre blanche :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	39,91	40,58
Yttrium	12,57	12,24

Le *platocyanure d'erbium* ressemble en tous points à celui d'yttrium :

	Trouvé.	Calculé.
Platine	36,15	36,50
Erbium	21,00	20,98
Eau	23,27	23,29

Azotate d'yttrium $Y(AzO^3)^2+4H^2O$. — Il se présente en grands cristaux incolores, aisément solubles dans l'eau; il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. Il est inaltérable à l'air; mais il perd $2H^2O$ sur l'acide sulfurique, ou à 100°.

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium	24,57	24,52	23,97
Eau ($2H^2O$)	»	15,14	13,96

Azotate d'erbium $Er(AzO^3)^2+4H^2O$. — Grands cristaux d'un beau rose. Il n'attire pas l'humidité de l'air; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. On a trouvé :

Erbium = 36,95-37,16; le calcul exige 36,71.

Chlorate d'yttrium $Y(ClO^3)^2+6H^2O$. — Il a été obtenu par le sulfate d'yttrium et le chlorate de baryum. La solution évaporée à consistance sirupeuse cristallise dans le vide. Les cristaux sont des prismes minces, incolores, extrêmement déliquescents. Abandonnés dans le vide sur l'acide sulfurique, ils se transforment bientôt en une masse sirupeuse, contenant moins d'eau que le sel cristallisé. Il se dissout dans l'alcool et très-peu dans l'éther. On y a trouvé :

Yttrium = 19,01 ; 19,07; 19,15; le calcul exige 18,35.

Le *chlorate d'erbium* $Er(ClO^3)^2+6H^2O$ (?) ressemble au précédent. Analyse :

Er = 29,84; calculé = 29,25.

Perchlorate d'yttrium $Y(ClO^4)+6H^2O$ (?). — Cristaux transparents, très-déliquescents, peu solubles dans l'alcool.

Y = 17,34 - 17,52; calculé = 16,76.

Le *perchlorate d'erbium* ressemble à celui d'yttrium.

	Trouvé.		Calculé.
Erbium...........	27,87	»	27,09
Chlore...........	17,05	17,50	16,88

Bromate d'yttrium $Y(BrO^3)^2+6H^2O$. — Aiguilles incolores, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Il perd $5H^2O$ sur l'acide sulfurique (trouvé 21,12; calculé 21,24). Chauffé à 100-110°, il se décompose.

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium...........	14,93	14,65	14,51
Brome...........	37,12	37,29	37,58

Le *bromate d'erbium* $Er(BrO^3)^2+6H^2O$ est en prismes rosés solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

	Trouvé.	Calculé.
Erbium..................	23,41	23,80
Brome..................	33,40	33,50

Iodate d'yttrium, $Y(IO^3)^2+2H^2O$. — Précipité volumineux blanc, non cristallin, obtenu par l'addition d'acide iodique à une solution d'azotate d'yttrium :

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium..........	14,17	14,19	13,80
Iode.............	55,61	56,65	56,72

L'*iodate d'erbium* $Er(IO^3)^2+2H^2O$ ressemble au sel d'yttrium.

	Trouvé.	Calculé.
Erbium	22,07	22,75
Iode	51,05	50,84

Periodate d'yttrium :

a. $Y^8I^6O^{29}+24H^2O=4(Y.O^2.IO^2.OY).O^4.I^2O^5$. (?)

Il a été obtenu par l'addition d'acide periodique à une solution d'acétate d'yttrium jusqu'à redissolution du précipité volumineux (*b*) qui se forme d'abord. La solution laisse déposer des cristaux microscopiques bien formés (analyse I). Le même sel se produit lorsqu'on précipite l'azotate d'yttrium par le periodate d'ammonium $(AzH^4)(IO^4)$ (analyse II). Ce sel est peu soluble dans l'eau; il ne perd rien à 100° et se décompose par la calcination en oxygène, iode, eau et oxyde d'yttrium.

	I	II 1	II 2	II 3	Calculé.
Yttrium	24,26	23,29	23,26	»	22,97
Iode	34,69	»	34,78	34,84	35,40

b. $Y^9I^4O^{23}+6H^2O-Y^9.O^{18}(I^4O^5)+6H^2O$. (?)

Précipité volumineux amorphe obtenu par l'acide periodique et l'acétate d'yttrium en excès. Séché, il forme des fragments durs et transparents.

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium	35,90	36,11
Iode	32,73	32,98

Le *periodate d'erbium*, $Er^8I^6O^{29}+24H^2O$, ressemble au sel correspondant d'yttrium :

	Trouvé.		Calculé.
Erbium	35,35	35,52	35,43
Iode	29,30	29,56	29,69

Sulfate d'yttrium $3[Y.SO^4]+8H^2O$. — Petits cristaux transparents, perdant leur eau de cristallisation à 115°. 100 part. d'eau, à la température ordinaire, dissolvent 15,2 part. de sulfate anhydre, et la solution laisse déposer à 50° le sel cristallisé. 100 part. d'eau, à la température ordinaire, dissolvent 9p,3 de sulfate cristallisé. A 100°, 100 part. d'eau dissolvent 4p,8 de sulfate cristallisé.

Densité du sulfate =2,52.

Les sulfates suivants ont pour densité et pour volume atomique :

	Densité.	Volume atomique.
Sulfate d'yttrium	2,52	243
» d'erbium	3,17 (1)	244
» de didyme	2,82 (1)	255
» de cadmium	3,05 (2)	252

(1) Déterminations de M. Hœglund. — (2) Détermination de M. Gieseke.

Le sulfate anhydre se dissout aisément et en petite quantité dans une solution saturée de sulfate de potassium; mais la solution laisse déposer, lorsqu'on la chauffe, un précipité abondant d'un sel potassique double. Les eaux mères contiennent, après 15 jours de contact avec le précipité, 4gr,685 d'oxyde d'yttrium par 100cc.

Le précipité volumineux produit par l'ammoniaque dans la solution du sulfate contenait 63,3 % d'oxyde d'yttrium et 11 % d'acide sulfurique.

Analyse du sulfate cristallisé :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium..................	30,07	30,03
Soufre....................	15,57	15,55
Eau.......................	23,22	23,32

Sulfate d'erbium $3(ErSO^4)+8H^2O$. — Il cristallise comme le sulfate d'yttrium, mais en cristaux plus larges et d'une belle couleur rose. Il est inaltérable à l'air et commence à perdre son eau à 80-90°. 100 part. d'eau à 0° dissolvent 43 part. de sulfate anhydre. Le sulfate commence à cristalliser à 55°. A la température ordinaire, 100 part. d'eau dissolvent 30 part. de sulfate cristallisé. Enfin, à 100° l'eau ne dissout que 10 % de sulfate cristallisé.

Sur la transformation de l'acide tartrique droit en acide racémique, par M. E. JUNGFLEISCH.

Dans ses belles recherches relatives à la dissymétrie moléculaire, M. Pasteur a établi ce fait, d'une importance capitale, que l'acide tartrique existe sous quatre modifications faciles à différencier par leur action sur la lumière polarisée : 1° l'acide tartrique droit; 2° l'acide tartrique gauche; 3° l'acide racémique, optiquement neutre, qui résulte de la combinaison à parties égales des deux acides précédents, et peut être dédoublé en ses générateurs; 4° enfin l'acide tartrique, optiquement inactif, qui se distingue de l'acide racémique en ce qu'il ne peut être dédoublé en acides droit et gauche. Parmi les questions qui se rattachent à ce sujet, la transformation des divers acides tartriques les uns dans les autres n'est pas l'une des moins importantes; aussi M. Pasteur s'est-il appliqué à la résoudre : en chauffant l'acide tartrique droit vers 170° avec de la cinchonicine, il a obtenu de l'acide racémique, et par suite transformé l'acide droit en acide gauche; de même, avec l'acide gauche il a préparé de l'acide racémique et par suite de l'acide droit; dans les deux cas, une petite quantité d'acide inactif a pris naissance.

Depuis, M. Dessaignes a vu (1) que par l'ébullition longtemps maintenue, les solutions d'acide tartrique forment « un peu d'acide racémique et une petite quantité d'acide inactif; » que l'acide tartrique droit, chauffé pendant cinq heures en vase clos à 170°, donne « une petite quantité d'acide inactif, » et de plus (2), que l'acide inactif soumis à la distillation vers 200° fournit de l'acide pyruvique et laisse un résidu contenant de l'acide racémique.

La méthode basée sur l'emploi de la cinchonicine est donc celle qui permet de changer l'acide tartrique droit ou gauche en acide racémique avec le moins de difficultés, et cependant, d'après son auteur (3), son application à la préparation de 12 gr. d'acide tartrique gauche en la suivant « a coûté bien des peines » et « a été fort dispendieuse. »

Les expériences qui font l'objet de la présente note conduisent à un résultat plus favorable; elles indiquent une méthode simple permettant de transformer rapidement, sans employer une substance rare comme la cinchonicine, l'acide tartrique droit du commerce en acide racémique et, par conséquent, en acide tartrique gauche.

Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique vers 170°, il entre en fusion et se transforme d'abord en acides métatartrique et isotartrique, isomériques avec lui; puis, à une température un peu plus élevée, il se décompose en formant divers composés. Ces réactions ont été étudiées surtout par M. Frémy et par Gerhardt et Laurent, mais leurs relations avec les variétés optiques de l'acide tartrique sont encore à peu près inconnues. Biot a montré cependant que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique droit chauffé va en diminuant à mesure que la température augmente, et peut même changer de sens; mais cette modification n'est que transitoire, et l'acide tartrique cristallisé régénéré est toujours l'acide droit, ainsi que je l'ai constaté de nouveau. Autrement dit, dans ces expériences, on arrive à décomposer l'acide tartrique avant de modifier d'une manière permanente son pouvoir rotatoire.

Or, le premier acte de la décomposition de l'acide tartrique par la chaleur est une élimination d'eau qui donne naissance à des corps comparables soit à des acides anhydres, soit à des éthers tartriques de l'acide tartrique-alcool. Si donc on soumet l'acide

(1) *Répertoire de chimie pure*, 1863, p. 355.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 34. — 1865.
(3) *Leçons professées devant la Société chimique*, p. 41. — 1860.

tartrique à l'action de la chaleur en présence de l'eau, on peut retarder sa décomposition et atteindre un autre résultat.

On introduit 30 gr. d'acide tartrique droit avec 3 ou 4 gr. d'eau dans des tubes résistants que l'on scelle à la lampe et que l'on chauffe au bain d'huile à 175° pendant 30 heures. Après refroidissement, ces tubes contiennent, en même temps qu'un peu d'une substance noire insoluble, un liquide sirupeux et coloré qui laisse déposer des cristaux aiguillés et finit par se prendre en masse. Lorsqu'on les ouvre avec précaution, ils laissent échapper une assez forte quantité de gaz, et dès que la pression intérieure a suffisamment diminué, le produit se boursoufle et s'échappe en partie. On reprend le tout par l'eau, on porte à l'ébullition pour rassembler la matière noire fusible qui surnage, on filtre et on évapore la liqueur au bain-marie : par le refroidissement, il se dépose une cristallisation qui, si la concentration n'a pas été poussée trop loin, est exclusivement formée d'acide racémique. On décante, on essore les cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau. On peut obtenir ainsi, dès cette seconde cristallisation, de l'acide racémique pur et blanc.

Les eaux mères qui n'en déposent plus renferment, en outre de l'acide droit non modifié, de l'acide inactif et un peu de produits de décomposition. Il suffit de les concentrer en consistance sirupeuse et de les chauffer de nouveau en vase clos à la même température, pour obtenir une nouvelle quantité d'acide racémique.

Dans tous les cas, il est important de maintenir aussi exactement que possible la température à 175° : au-dessus, une trop forte proportion d'acide tartrique se détruit et les tubes éclatent ; un peu au-dessous, la transformation ne s'effectue que très-lentement.

Si au contraire on remplit cette condition, on arrive à transformer presque complétement l'acide droit. Toutefois les produits de la destruction partielle à laquelle correspond la production gazeuse indiquée, s'accumulant dans les eaux mères, il arrive bientôt un moment où les cristallisations se font mal, et le résidu doit dès lors être abandonné ou traité de manière à en séparer l'acide inactif.

J'ai dit que, dans toutes les expériences, il subsistait de l'acide tartrique droit en quantité notable dans le contenu des tubes. Il sera intéressant de déterminer si la transformation complète est possible même en présence d'une grande quantité d'acide racémique, ou bien si à la température de 175° il s'établit entre les corps en présence un équilibre stable limitant la proportion du corps transformé.

L'acide racémique ainsi obtenu est identique avec l'acide racémique retiré du tartre de vin. J'ai comparé avec soin un grand nombre de leurs propriétés et je les ai trouvées toutes identiques. Je dois signaler le caractère suivant qui a une importance particulière. L'acide racémique artificiel transformé en tartrate de soude et d'ammoniaque donne deux sortes de cristaux : les uns sont hémièdres à droite et identiques au tartrate droit; les autres sont hémièdres à gauche et identiques au tartrate gauche; en un mot, cet acide peut être dédoublé en acide droit et acide gauche.

Lorsqu'on opère de même avec de l'acide tartrique non additionné d'eau, il se forme encore de l'acide racémique, mais en moindre quantité : il est alors accompagné des acides de M. Fremy. Or, de l'eau a été mise en liberté dans la formation de ces derniers, et cette eau n'a pu s'échapper puisqu'on opère en vase clos. On peut donc penser que, dans le mélange ainsi produit à 175°, une portion de l'acide tartrique se trouve précisément dans les conditions de l'expérience précédente et se transforme en acide racémique.

En suivant la méthode indiquée ci-dessus, on peut se procurer rapidement l'acide racémique nécessaire pour un grand nombre d'expériences. Cependant, sur l'invitation bienveillante de M. Pasteur, j'ai fait quelques essais pour agir sur des quantités plus considérables que celles qu'on peut introduire dans les tubes en usage dans les laboratoires.

M. Ch. Girard ayant bien voulu mettre à ma disposition un autoclave en acier forgé, émaillé à l'intérieur et éprouvé à une très-forte pression, on a introduit dans cet appareil, dont la capacité est de 1 litre, 650 gr. d'acide tartrique droit et 120 gr. d'eau, puis on l'a chauffé au bain d'huile. La température doit être ici portée plus haut que lorsqu'on opère dans des tubes chauffés de toutes parts; le couvercle de l'appareil est entouré d'air et constitue une cause de refroidissement considérable. En maintenant la température du bain à 180° pendant 48 heures et en prenant soin de laisser échapper trois ou quatre fois les gaz qui s'accumulent dans l'appareil, puis en traitant le produit comme nous l'avons dit, on peut avoir en une seule opération plusieurs centaines de grammes d'acide racémique. La préparation de l'acide racémique est donc parfaitement réalisable.

En dehors du résultat pratique, ces faits me paraissent présenter quelque intérêt théorique; mais comme ils soulèvent aussi diverses

questions relatives à la modification et même à la production du pouvoir rotatoire soit dans l'acide tartrique, soit dans d'autres composés organiques, et que je poursuis mes recherches à ce sujet, je crois devoir attendre encore avant de les discuter.

Je me bornerai actuellement à faire une remarque qui me paraît justifier pleinement l'opinion émise par M. Pasteur (1) sur le rôle joué par la cinchonicine dans l'expérience capitale rappelée plus haut : cet alcaloïde n'intervient pas comme matière optiquement active; c'est la chaleur qui effectue la modification du pouvoir rotatoire. « En continuant, dit M. Pasteur, de chauffer (le tartrate de cinchonicine), la cinchonicine s'altère, elle perd de l'eau, se colore et se transforme en quinoïdine. L'acide tartrique éprouve de son côté des modifications importantes, et après 5 à 6 heures d'une température soutenue à 170°, une partie est devenue acide racémique (2). » Ne suffit-il pas de reproduire ici ces quelques lignes pour faire voir que la décomposition de la cinchonicine, s'effectuant avec élimination d'eau, contribue à maintenir l'acide tartrique dans les conditions que nous avons vues favorables à sa transformation?

Il y a plus. La production de l'acide racémique par M. Dessaignes dans la distillation de l'acide inactif réalise sensiblement les mêmes conditions, une portion de l'acide se décomposant en donnant de l'eau. Toutefois ce dernier cas présente un intérêt tout spécial, et j'y reviendrai.

Sur quelques dérivés du tétrachlorure de naphtaline, par M. Ed. GRIMAUX.

Les produits d'addition de la naphtaline sont peu étudiés; on ne connaît à peu près que les chlorures décrits par Laurent et les hydrures signalés par M. Berthelot. Il m'a paru intéressant d'obtenir quelques-uns de ces produits d'addition, qui doivent appartenir à des séries nouvelles et renfermer des corps dont les analogues ne paraissent pas encore exister. J'y suis parvenu en prenant pour point de départ le tétrachlorure de naphtaline *a* décrit par Laurent, et qui se prépare en suivant les indications de Laurent (voyez Gerhardt, t. III, p. 420). Purifié par des lavages suffisants à l'éther, ce tétrachlorure fond à 179-180°. MM. Faust et Saame, qui ont der-

(1) *Comptes rendus*, t. XXXVII, p. 163. — 1853.
(2) *Id., ibid.*

nièrement étudié les dérivés chlorés de la naphtaline, ont trouvé 182°; Laurent indique 160°, mais il est probable que son produit renfermait un peu de tétrachlorure de naphtaline chlorée fusible à 132°.

J'ai essayé l'action de l'eau sur le tétrachlorure de naphtaline en vases clos, à une température de 180-190°, en employant 30 parties d'eau pour 1 de tétrachlorure; au bout de quelques heures le tétrachlorure a disparu, et la solution renferme de l'acide chlorhydrique et un composé oxygéné soluble $C^{10}H^{10}Cl^{2}O^{2}$. Comme il est difficile d'opérer en vases clos sur des quantités notables de matière, j'ai pensé à faire intervenir l'hydrate de plomb, et j'ai fait bouillir pendant plusieurs jours le tétrachlorure avec 30 fois son poids d'eau renfermant de l'hydrate de plomb en suspension.

Bientôt on voit disparaître la plus grande partie des matières solides, et la solution limpide renferme une grande quantité de chlorure de plomb et le corps $C^{10}H^{8}Cl^{2}(OH)^{2}$. Il m'avait semblé d'abord que l'hydrate de plomb est nécessaire à la saponification, mais je me suis aperçu bientôt que l'eau est le seul agent de décomposition et que l'oxyde de plomb ne fait que fixer l'acide chlorhydrique mis en liberté.

Si en effet on met en suspension 30 gr. de tétrachlorure de naphtaline $C^{10}H^{8}Cl^{4}$ dans 1 litre d'eau et qu'on fasse bouillir le mélange pendant quarante-huit heures, le tétrachlorure disparaît et la solution filtrée bouillante et concentrée à moitié par l'évaporation fournit en se refroidissant des cristaux d'un corps solide; du premier coup on en obtient plus de 15 gr. pour 30 gr. de tétrachlorure, soit environ 65 pour 100 du rendement théorique.

Les analyses assignent à ce corps la formule $C^{10}H^{10}Cl^{2}O^{2}$, et la manière dont il se comporte avec les acides prouve qu'il se comporte comme un alcool diatomique bichloré d'une nouvelle série.

1° Matière : 0,476; Ac. carbonique, 0,897; Eau, 0,185;
2° » 0,2095; Ac. carbonique, 0,397; Eau, 0,084;
3° » 0,2005; Chlorure d'argent, 0,2473.

	Trouvé.			Calculé.
	I	II	III	$C^{10}H^{10}Cl^{2}O^{2}$.
C =	51,37	51,67	»	Cl = 51,50
H =	4,32	4,45	»	H = 4,29
Cl =	»	»	30,46	Cl = 30,47
				O = 13,74
				100,00

Je donnerai à ce corps le nom de *glycol naphthydrénique bichloré*, à cause de ses relations avec l'hydrure de naphtaline $C^{10}H^{10}$ décrit par M. Berthelot et qu'on peut appeler *naphthydrène*.

Il est à remarquer que l'action de l'eau sur le tétrachlorure de naphtaline ne remplace que 2 atomes de chlore par l'oxhydryle, ce qui semble assigner une valeur différente aux 4 atomes de chlore du tétrachlorure; cette réaction ne s'accorde pas avec la formule ci-dessous de M. Græbe, qui représente le tétrachlorure de naphtaline de la manière suivante :

```
      HC-CH
     HC   CH
       C=C
  HClC     CHCl
       C-C
     HCl HCl(1).
```


Mais tout en ne trouvant pas de preuves suffisantes pour admettre la formule de M. Græbe, il serait prématuré d'en présenter une nouvelle, et qui ne serait pas mieux appuyée.

Le *glycol naphthydrénique bichloré* $C^{10}H^{8}Cl^{2}(OH)^{2}$, obtenu comme nous l'avons dit plus haut, se présente en grains cristallins durs, donnant aux doigts la sensation du sable, et légèrement colorés en brun, ou en paillettes brillantes, suivant qu'il se dépose d'une solution aqueuse étendue ou concentrée. On le purifie facilement en le dissolvant à l'ébullition et en présence d'un peu de noir animal dans 4 fois son poids d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool; il se sépare alors en petits cristaux incolores. Par l'évaporation lente de sa solution éthérée, il se présente sous la forme de prismes durs, assez gros, mal déterminés.

Il est très-peu soluble dans l'eau froide, et exige, pour se dissoudre, près de 30 fois son poids d'eau à l'ébullition; il se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffé avec le chlorure d'acétyle, il s'y dissout au bout de quelques instants avec dégagement d'acide chlorhydrique. Si l'on fait cristalliser dans l'éther le produit de la réaction, après l'avoir débarrassé de l'excès de chlorure d'acétyle, on voit qu'il constitue un mélange de paillettes minces et nacrées et de cristaux en aiguilles.

Par des cristallisations successives et répétées dans l'alcool

(1) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 67. — 1869.

bouillant et dans l'éther froid, et par triage des cristaux à la pince, on finit par obtenir le corps en paillettes nacrées à l'état de pureté. Quant aux aiguilles, qui fondent à 154°, on n'en a pas eu une quantité suffisante pour l'analyse.

Les paillettes nacrées constituent le *diacétate:*

$$C^{10}H^{8}Cl^{2}\left\{\begin{array}{l}OC^{2}H^{3}O\\OC^{2}H^{3}O.\end{array}\right.$$

1° Matière : 0,2245; Ac. carbonique, 0,452; Eau, 0,94;
2° » 0,1792; Chlorure d'argent, 0,163.

		Trouvé. I	Trouvé. II	Calculé. $C^{10}H^{8}Cl^{2}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$.		
C	=	52,47	»	C	=	52,99
H	=	4,64	»	H	=	4,41
Cl	=	»	22,59	Cl	=	22,39
				O	=	20,21
						100,00

Ce diacétate, soluble dans l'alcool et dans l'éther, fond à 130-131°; par l'évaporation lente de sa solution éthérée, il fournit, soit de grandes plaques noires, soit des prismes courts, durs, assez volumineux.

Avec le chlorure de benzoyle, le glycol naphthydrénique bichloré fournit de même un dibenzoate

$$C^{10}H^{8}Cl^{2}\left\{\begin{array}{l}OC^{7}H^{5}O\\OC^{7}H^{5}O.\end{array}\right.$$

		Trouvé.	Calculé. $C^{10}H^{8}Cl^{2}(C^{7}H^{5}O^{2})^{2}$.		
C	=	65,30	C	=	65,31
H	=	4,35	H	=	4,08
			Cl	=	16,09
			O	=	14,52
					100,00

On s'est assuré que ce composé fournit de l'acide benzoïque quand on le saponifie par la potasse alcoolique.

Il est en petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 148-150°.

Lorsqu'on distille le glycol naphthydrénique chloré avec de l'acide chlorhydrique ordinaire ou avec une solution d'acide bromhydrique, une portion se transforme en matières noires, et il passe à la distillation, avec les vapeurs d'eau, de longues aiguilles qu'on purifie

par cristallisation dans l'eau bouillante, et qui constituent un naphtol chloré ; ce corps ne se forme qu'en petites quantités.

Le naphtol chloré renferme $C^{10}H^{6}Cl, OH$.

1° Matière : 0,1780 ; Ac. carbonique, 0,4415. L'eau a été perdue.
2° » 0,2315 ; Chlorure d'argent, 0,1842.

	Trouvé. I	Trouvé. II		Calculé. $C^{10}H^{7}ClO$.
C =	67,64	»	C =	67,22
H =	»	»	H =	3,92
Cl =	»	19,60	Cl =	19,91
			O =	8,95
				100,00

Le naphtol monochloré est en longues aiguilles fines, excessivement légères, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans une grande quantité d'eau bouillante ; il fond à 109° en émettant l'odeur bien connue des phénols ; sa solution aqueuse rougit faiblement à l'air. Elle n'est colorée ni par le chlorure ferrique, ni par le chlorure de chaux. Comme tous les phénols, ce corps se dissout facilement dans les alcalis et en est reprécipité par les acides ; dissous à une douce chaleur dans une petite quantité d'acide sulfurique, il se colore en violet par l'addition d'un cristal d'acide oxalique.

La production du naphtol chloré par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique sur le composé $C^{10}H^{6}Cl^{2}(OH)^{2}$ s'explique en admettant qu'il se forme d'abord une chlorhydrine ou une bromhydrine intermédiaire

$$C^{10}H^{6}Cl^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH.\end{matrix}\right.$$

$$C^{10}H^{6}Cl^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + HCl = C^{10}H^{6}Cl^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + H^{2}O.$$

Cette chlorhydrine peu stable perd facilement 2 moléc. d'acide chlorhydrique, comme le fait le tétrachlorure lui-même soumis à la distillation sèche, car elle appartient au même type de saturation que le tétrachlorure :

$$\underset{\text{Tétrachlorure.}}{C^{10}H^{8}Cl^{4}} - 2HCl = \underset{\text{Naphtaline bichlorée.}}{C^{10}H^{6}Cl^{2}}$$

$$\underset{\text{Chlorhydrine.}}{C^{10}H^{6}Cl^{2}\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.} - 2HCl = \underset{\text{Naphtol chloré.}}{C^{10}H^{6}Cl, OH.}$$

Quoique cette chlorhydrine intermédiaire n'ait pas encore été isolée, elle paraît être le premier produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur le corps $C^{10}H^{6}Cl^{2}(OH)^{2}$. En effet, lorsqu'on chauffe celui-ci avec 8 à 10 fois son poids d'acide chlorhydrique

dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant, il s'attaque et ne tarde pas à fondre et à se transformer en un liquide épais, qui gagne le fond du ballon et se solidifie en partie par le refroidissement. Si l'on dissout cette masse pâteuse dans l'éther, on obtient par évaporation lente de petits prismes brillants, qui paraissent être un mélange de $C^{10}H^{8}Cl^{2}(OH)^{2}$ non attaquée, et de la chlorhydrine $C^{10}H^{8}Cl^{3},OH$. Ces cristaux ne sont entièrement fondus qu'à 183°, quoiqu'ils commencent à se ramollir au-dessous de cette température; leur saveur amère est en même temps chaude et camphrée; soumis à la distillation sèche ou bouillis avec la potasse alcoolique, ils fournissent une petite quantité de naphtol chloré. L'analyse a donné des chiffres intermédiaires entre ceux du corps $C^{10}H^{8}Cl^{2}(OH)^{2}$ et de la chlorhydrine.

Le naphtol chloré se forme aussi en très-petite quantité par la distillation sèche du glycol naphthydrénique chloré; la plus grande partie de celui-ci se détruit avec production de charbon. On obtient encore un peu de naphtol chloré, lorsqu'on chauffe le tétrachlorure $C^{10}H^{8}Cl^{4}$ avec 15 fois seulement son poids d'eau à 180-190°.

La formation du naphtol chloré $C^{10}H^{6}Cl, OH$ au moyen du corps $C^{10}H^{8}Cl^{2}(OH)^{2}$ présente un certain intérêt, car elle explique un fait resté obscur jusqu'à ce jour, et même contesté, la transformation de la benzine en phénol due à M. Church (1). On sait que M. Church avait obtenu par l'action du bichromate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur la benzine un composé $C^{6}H^{6}Cl^{2}$, qu'il appelait chlorhydrate de benzine chlorée et qu'il avait transformé en phénol par la potasse alcoolique. Comme l'auteur attribuait la production du phénol à la décomposition de la benzine chlorée $C^{6}H^{5}Cl$, qui n'est pas attaquée, on mit en doute la réalité de l'expérience de M. Church. Depuis cette époque, M. Jungfleisch a montré que la production du phénol doit être attribuée à la décomposition du corps $C^{6}H^{6}Cl^{2}$, et non à celle de la benzine chlorée $C^{6}H^{5}Cl$; en effet, il a obtenu des phénols chlorés dans la saponification des chlorures de benzine chlorée (2). L'explication de ces faits n'avait pas été donnée jusqu'ici; il me semble qu'elle se trouve dans la transformation en naphtol chloré du corps $C^{10}H^{8}Cl^{2}(OH)^{2}$. Si l'on prend le chlorure de benzine $C^{6}H^{6}Cl^{2}$ comme exemple, on peut admettre qu'il fournit d'abord par saponification une chlorhydrine

(1) *Bulletin de la Société chimique*, p. 460. — 1863.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 349. — 1868.

$C^6H^6\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, qui perd ultérieurement les éléments de l'acide chlorhydrique pour se transformer en phénol.

Le glycol naphthydrénique chloré se dissout rapidement dans l'acide azotique fumant, sans aucun dégagement de vapeurs nitreuses; l'eau précipite de la solution des flocons blancs qu'on peut faire cristalliser dans l'éther et qui fondent sous l'eau sans s'y dissoudre. Ce corps n'a pas encore été examiné; il sera intéressant de voir si c'est un dérivé nitré analogue à ceux de la série aromatique, ou plus probablement un éther azotique du composé $C^{10}H^8Cl^2(OH)^2$. Lorsqu'on dissout le glycol naphthydrénique chloré dans 30 fois son poids d'eau bouillante, additionnée de 2 pour 100 d'acide azotique, et qu'on évapore la solution au bain-marie, on n'obtient d'autre produit d'oxydation que l'acide phtalique. Néanmoins, en oxydant le tétrachlorure de naphtaline, et en opérant sur une plus grande quantité de matière, j'ai obtenu un composé qui paraît être un produit d'oxydation : il se forme dans les conditions suivantes :

On fait bouillir le tétrachlorure de naphtaline avec une solution aqueuse d'azotate d'argent étendue ou avec 30 fois son poids d'eau renfermant 2 pour 100 d'acide azotique à 35° Baumé. Dans ces conditions, on observe au bout de quarante-huit heures que la presque totalité du chlorure de naphtaline a disparu; la solution filtrée bouillante dépose des cristaux jaunes, presque insolubles dans l'eau, se présentant après évaporation lente de leur solution éthérée sous la forme de petites plaques hexagonales, épaisses, brillantes, fusibles à 195-196°. Ils fournissent à l'analyse des chiffres qui conduisent à la formule $C^{10}H^8Cl^2O^2$ et paraissent dériver du corps $C^{10}H^{10}Cl^2O^2$ par soustraction de 2 atomes d'hydrogène.

1° Matière : 0,389; Ac. carbonique, 0,7425; Eau, 0,146;
2° » 0,3415; Ac. carbonique, 0,457; Eau, 0,093;
3° » 0,2097; Chlorure d'argent, 0,2581.

	Trouvé. I	II	III	Calculé.		
C =	52,00	51,64	»	C	=	51,94
H =	»	»	»	H	=	3,46
Cl =	»	»	30,45	Cl	=	30,73
				O	=	13,87
						100,00

Malheureusement ce corps ne se forme qu'en très-petite quantité, et sa production n'est pas constante; dans une opération où j'avais mis en réaction 50 gr. de tétrachlorure, je n'en ai recueilli que

3 gr. ; aussi n'ai-je pu encore le soumettre à des réactions propres à déterminer sa fonction et à décider si c'est une acétone-alcool $C^{10}H^{8}Cl^{2}\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$, analogue à la benzoïne, ou une sorte de quinone $C^{10}H^{8}Cl^{2}(O^{2})''$.

La solution d'où ce corps s'est déposé, étant concentrée à moitié, fournit une quantité notable de glycol naphthydrénique bichloré produit par la seule action de l'eau sur le tétrachlorure, et les eaux mères, évaporées au bain-marie, se remplissent de cristaux d'acide phtalique. L'identité de cet acide a été mise hors de doute en le sublimant comparativement avec de l'acide phtalique, et prenant le point de fusion des aiguilles d'anhydride phtalique, qui ont dans les cas le même aspect et présentent le même point de fusion, fixé à 131° (M. Lossen indique 129°).

Les faits qui précèdent ouvrent la voie à de nouvelles recherches ; il sera intéressant, entre autres expériences, de reprendre l'étude des produits d'oxydation du glycol naphthydrénique bichloré, d'essayer l'action de la potasse, de l'hydrogène naissant, etc.

L'hexachlorure de benzine se saponifie également par l'eau, en donnant un corps très-soluble dans l'eau, mais il est très-difficilement attaqué.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz, à la Faculté de médecine.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les indications du calorimètre à mercure, par M. J. THOMSEN (1).

Cette note est une réponse aux observations présentées par M. Favre sur les critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet (2). L'auteur poursuit ses critiques et discute les résultats auxquels sont arrivés MM. Favre et Valson avec le nouveau calorimètre à mercure. Nous nous bornerons à en faire mention.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 614. — 1872, n° 13.
(2) Voyez *Bulletin de la Société chimique*, 1872, n° 2.

De l'influence de la pression sur les raies du spectre,
par M. L. CAILLETET (1).

Les expériences sont fondées sur l'examen spectroscopique de l'étincelle d'induction produite entre deux fils de platine, scellés à la partie supérieure d'un tube de verre épais, dans lequel on peut comprimer un gaz à une pression exactement déterminée.

L'auteur résume ainsi l'ensemble de ses recherches :

1° L'étincelle qui traverse facilement les gaz raréfiés des tubes de Geissler ou de l'œuf électrique éprouve une résistance considérable lorsqu'on la produit dans un gaz comprimé. Il est probable que l'échauffement des parois du tube facilite l'écoulement de l'électricité, ainsi que les expériences de M. Regnault l'ont démontré;

2° L'éclat de l'étincelle obtenue sous la pression ordinaire devient au moins 200 fois plus grand quand on augmente la tension du gaz jusqu'au point où le courant lumineux cesse de passer. Ce fait confirme les belles expériences de M. Frankland sur la combustion de l'hydrogène sous pression;

3° L'intensité lumineuse des raies gazeuses croît avec la pression, et vers 40 atmosphères, alors que la température doit être très-élevée dans le voisinage des fils, ces raies disparaissent presque complétement dans le champ du spectre, devenu très-lumineux et sensiblement continu.

Sur la nature des éléments, par M. J. A. GROSHANS (2).

I. Si A et B représentent des corps quelconques $C^pH^qO^r$, on a, d'après les lois d'Avogadro et de Gay-Lussac :

$$\frac{d}{d'} = \frac{a}{a'} \times \frac{273+s'}{273+s}$$

(d et d' représentant les densités de vapeur sous la pression de $0^m,76$, et aux températures des points d'ébullition s et s'; a et a' les poids moléculaires).

II. Si l'on choisit l'eau pour le corps B et si l'on substitue dans la formule ci-dessus :

$$d' = (2+1) = 3 = n; \quad a' = 18 \quad \text{et} \quad (273+s') = (273+100) = 373,$$

on obtient $d = 62,167 \dfrac{a}{273+s}$.

Il existe un grand nombre de corps pour lesquels cette dernière

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1282.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 625. — 1872, n° 13. — Extrait des *Archives Néerlandaises*, t. LVI. — 1871.

	FORMULE.	POINT D'ÉBULLITION.		DENSITÉ DE VAPEUR OBSERVÉE (à la tempér. du point d'ébullition).	NOMBRE D'ATOMES.
Eau	H^2O	100°		3	3
	Corps a 10 atomes d'hydrogène :				
Éthyle	C^4H^{10}	-14°	Frankland.	13,92	14
Éther	$C^4H^{10}O$	34°,9	H. Kopp.	14,94	15
Oxyde d'éthylallyle	$C^5H^{10}O$	64°	Hofmann.	15,86	16
Propionate d'éthyle	$C^5H^{10}O^2$	100°	Pierre et Puchot.	17,	17
Oxyde d'allyle	$C^6H^{10}O$	86°,5	Berthelot.	16,95	17
Éther oxalique	$C^6H^{10}O^4$	184°,8	H. Kopp.	19,83	20
Oxalate d'allyle	$C^8H^{10}O^4$	206°,5	Cahours.	22,04	22
	Corps a 8 atomes d'hydrogène :				
Aldéhyde butylique	C^4H^8O	70°,5	Gucke berger.	13,05	13
Hydrocarbure	C^5H^8	50°	Couërbe.	13,09	13
Toluène	C^7H^8	108°	Deville.	15,01	15
Anisol	C^7H^8O	150°	Regnault.	15,87	16
Éther pyromucique	$C^7H^8O^3$	209°	Malaguti.	18,05	18
Éther méthylbenzylique	$C^8H^8O^2$	199°,2	H. Kopp.	17,91	18
Salicylate de méthyle	$C^8H^8O^3$	223°	H. Kopp.	19,05	19
	Acide a 6 atomes d'hydrogène :				
Acide propionique	$C^3H^6O^2$	141°,6	H. Kopp.	11,01	11

formule donne $d = n$, n représentant la somme $p+q+r$, c'est-à-dire le nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

C'est ce que montre le tableau ci-contre :

III. On peut conclure de ce tableau :

1° Considérés à leur point d'ébullition, les corps ont une densité de vapeur proportionnelle au nombre d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène qu'ils contiennent.

On peut construire des tableaux analogues pour des séries d'autres corps si, au lieu de prendre le tiers de la densité de l'eau comme point de départ, on prend la densité d'autres corps, par exemple celle de l'alcool $C^2H^6O \frac{1}{2+6+1} = \frac{1}{9}$.

2° C, H et O sont en réalité de véritables éléments, des corps simples.

3° La notation actuelle $C = 12$, $O = 16$ est la seule qui ait une valeur réelle. Si l'on pose $C = 6$, $O = 8$, on n'arrive pas aux mêmes rapports comparables.

Détermination du poids moléculaire d'une combinaison par le volume de sa vapeur, par M. H. LANDOLT (1).

L'auteur détermine le poids moléculaire des combinaisons volatiles en comparant le volume occupé par sa vapeur au volume occupé par la vapeur d'un corps dont le poids moléculaire est bien connu. Pour cela, il introduit dans deux tubes barométriques calibrés, de même capacité, un poids du corps représentant le poids moléculaire présumé exprimé en milligrammes et un poids correspondant au poids moléculaire du composé étalon, également en milligrammes, par exemple 18^{mgr} d'eau, $119^{mgr},5$ de chloroforme. On entoure les deux tubes d'un manchon de verre dans lequel on fait circuler un courant de vapeur d'eau, d'aniline, etc., de manière à obtenir une température constante. On opère comme pour prendre une densité de vapeur par la méthode de Hofmann. Si le poids moléculaire présumé est le véritable, le mercure descendra à la même hauteur dans les deux tubes.

La seule difficulté est la pesée exacte de la substance dans les ampoules. Si les deux tubes barométriques n'ont pas exactement le même diamètre, on y supplée par l'introduction dans le tube le plus large d'une baguette de verre dont on établit les dimensions nécessaires en jaugeant d'abord les tubes avec du mercure.

(1 *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 497. — 1872, n° 11.

L'auteur a fait construire, pour les expériences de cours, un appareil contenant six tubes entourés d'un manchon de verre. L'un de ces tubes renferme 18^{mgr} d'eau; les quatre suivants : 137^{mgr},5 de trichlorure de phosphore, 119^{mgr},5 de chloroforme, 46^{mgr} d'alcool et 88^{mgr} d'éther acétique; enfin dans le dernier, seulement 44^{gr} de cet éther. En faisant circuler un courant de vapeur d'eau dans le manchon, ces liquides se réduisent en vapeurs, et au bout de peu de temps le niveau du mercure est le même dans les cinq premiers tubes; dans le dernier seulement, qui ne renferme qu'une quantité correspondante à une demi-molécule d'éther acétique, le mercure descend moins bas.

M. Pfaundler fait remarquer (1) à l'occasion de ce travail que la méthode recommandée par M. Landolt présente une grande analogie avec celle qu'a décrite il y a six ans M. Grabowski (2). La seule différence essentielle, c'est que ce dernier emploie comme terme de comparaison un tube rempli d'un gaz permanent, de l'air par exemple, tandis que M. Landolt emploie un tube rempli de vapeur de chloroforme.

Sur le spectre primaire de l'iode, par **M. G. SALET** (3).

MM. Plücker et Hittorf n'ont pas pu, à l'aide des tubes de Geissler, obtenir un spectre de premier ordre de l'iode, correspondant au spectre d'absorption. L'auteur y est parvenu avec un *tube à gaînes*, et il a pu, à volonté, obtenir le spectre décrit par Plücker et un nouveau spectre dont la partie peu réfrangible reproduit pour ainsi dire l'épreuve négative du spectre d'absorption observé par M. Thalen. Elle est accompagnée de bandes diffuses dans le commencement du bleu et à l'extrémité de l'indigo. Lorsqu'on augmente la tension de la vapeur, ces bandes deviennent plus lumineuses, mais on voit apparaître alors les lignes du spectre secondaire.

Pour obtenir le nouveau spectre, il faut employer une source électrique de peu de tension.

Il semble prouvé d'après cela qu'un même corps élémentaire peut avoir deux spectres, comme il peut avoir deux états allotropiques. C'est l'ancienne opinion de Plücker.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 575. — 1872, n° 12.

(2) *Zeitschrift für Chemie*. Nouv. sér., t. II, p. 301. — *Jahresbericht*, 1866, p. 36.

(3) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 76.

Il devenait intéressant de savoir si le spectre continu de l'iode présenterait au rouge des indices de bandes primaires, comme l'exige la théorie de la proportionnalité des pouvoirs émissif et absorbant. L'auteur a réussi, en employant une forte dispersion, à en retrouver les principales.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'absorption de l'ozone par l'eau, par **M. L. CARIUS** (1).

On admet en général que l'ozone est insoluble dans l'eau. Cependant M. Soret a signalé sa solubilité. Lorsqu'on fait passer à une basse température un courant d'oxygène ozoné dans de l'eau contenue dans un flacon à petite ouverture, l'eau contracte peu à peu l'odeur de l'ozone et donne alors toutes les réactions de ce gaz. Il faut que l'oxygène soit riche en ozone; l'auteur a employé la méthode de Soret (2) pour préparer ce gaz. Le passage dans l'eau avait lieu pendant deux heures à la température de $+0°,5$ à $3°$.

La solution d'ozone colore l'iodure de potassium en brun et l'iodure amidonné en bleu. Elle décolore la solution aqueuse d'iode en formant de l'acide iodique. Additionnée d'une solution d'oxyde de thallium, elle donne des flocons bruns de peroxyde de thallium; après une demi-heure si elle est très-concentrée, après un temps plus long dans le cas contraire. Elle décolore l'indigo et bleuit la teinture de gayac.

Exposée à l'air, l'eau ozonée ne tarde pas à perdre son ozone et le gaz qui se dégage conserve ses propriétés caractéristiques.

L'auteur a tenu à établir que les caractères de l'eau ozonée ne pouvaient être dus ni à de l'acide azoteux ni à du peroxyde d'hydrogène. L'acide azoteux ne pourrait pas exister dans la solution, car il se transformerait en acide azotique. Le papier de tournesol se décolore dans la solution après avoir rougi sensiblement si l'on n'a pas pris certaines précautions; mais cela n'a plus lieu si l'on s'est mis complétement à l'abri des poussières et de l'ammoniaque. L'absence du peroxyde d'hydrogène a été constatée directement, après avoir chauffé la solution vers 30 ou 40° pour chasser tout l'ozone.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 520. — 1872, n° 11.
(2) *Répertoire de chimie pure*, t. v, p. 254.

Une semblable solution ne donne pas les réactions caractéristiques de l'eau oxygénée avec le chromate de potasse ou avec l'iodure de potassium amidonné et additionné d'une goutte de sulfate ferreux.

Il restait à établir la quantité d'ozone dissoute; cette quantité ne pouvait dans tous les cas qu'être très-faible à cause de la faible tension que possède l'ozone dans le mélange ozonisé. Elle a été établie en dosant, par la méthode de Bunsen, la quantité d'iode mise en liberté. Ramenés à 1 litre de solution, les chiffres obtenus dans trois expériences sont les suivants :

1°	$0^{gr},0109$	d'ozone	$=5^{cc},11$	à 0°	($0^{m},76$	de pression).
2°	$0^{gr},0091$	»	$=4^{cc},24$	»	»	»
3°	$0^{gr},0083$	»	$=3^{cc},86$	»	»	»

Il en résulte que le coefficient d'absorption de l'ozone doit être considérable, si l'on envisage sa faible tension dans le mélange gazeux.

L'auteur a soumis à la même analyse l'eau ozonée fabriquée pour les usages médicaux dans la fabrique de MM. Krebs, Kroll et Cie, à Berlin. Il a trouvé que 1 litre de cette eau renferme $0^{gr},00955$ à $0^{gr},00871$ d'ozone, soit $4^{cc},45$ à $4^{cc},06$.

Préparation de l'acide chlorhydrique pur, par M. Em. ZETTNOW (1).

M. Bettendorff a montré (2) que le chlorure stanneux précipite entièrement l'arsenic dans l'acide chlorhydrique concentré. L'auteur utilise cette réaction pour préparer l'acide chlorhydrique pur.

L'acide brut, de 1,16 de densité et qui doit être exempt de fer, est additionné d'un peu d'eau de chlore ou de chlorure de chaux pour oxyder l'acide sulfureux s'il y en a, puis agité avec du chlorure d'étain du commerce (50^{gr} pour 10 à 12 kilogr. d'acide brut). La séparation de l'arsenic et la clarification de l'acide sont complètes après 24 heures de repos à la température de 30 à 35°, et après 3 à 4 jours à la température ordinaire. On distille ensuite l'acide, en y ajoutant un peu de chlorure de sodium et du sable pour régulariser l'ébullition.

Sur les hypophosphites, par M. C. RAMMELSBERG (3).

L'auteur a repris l'étude de la décomposition de ces sels par la

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, p. 318. — 1872, n° 6.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 42.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 492. — 1872, n° 11.

chaleur, étude entreprise par M. Wurtz il y a 30 ans, puis par H. Rose.

Les hypophosphites sont exprimés par les formules :

$$PO^2H^2R' \quad \text{et} \quad (PO^2H^2)^2R''.$$

Aux sels déjà connus, l'auteur ajoute l'étude de ceux de lithium, de thallium, de cérium et d'urane.

Le *sel de thallium* est en cristaux orthorhombiques anhydres. Le *sel de lithium* renferme H^2O et cristallise dans le type clinorhombique.

Le sel barytique avec H^2O et le sel calcique anhydre cristallisent aussi dans ce dernier type.

Les sels de Mg, Zn, Ni, Co, cristallisant dans le système cubique, renferment $6H^2O$.

Les sels de Tl, Ca, Cd, Pb sont anhydres; les autres perdent leur eau de cristallisation, sans décomposition entre 100 et 200°. Ceux de Ni et Co seulement ne peuvent être chauffés au delà de 130-140° sans se décomposer.

La décomposition des hypophosphites présente deux cas généraux :

1° Le résidu est un *mélange de pyrophosphate et de métaphosphate* soluble dans l'eau en laissant un peu de phosphore rouge.

Pour les sels de Na, Tl, Li, le résidu est formé de

$$R^4P^2O^7 + RPO^3,$$

c'est-à-dire que le rapport de l'oxygène au métal est le même que dans l'hypophosphite lui-même; il n'y a donc pas d'eau mise en liberté. Les sels de Mg, Zn et Mn laissent un résidu formé de 2 molécules de pyrophosphate et de 1 molécule de métaphosphate. Pour les sels de Sr, Ca, Ce et Cd ce rapport est de 3:1; pour le sel de plomb, de 4:1, et pour le sel de baryum, de 6:1.

2° Le résidu est un *mélange de métaphosphate et de phosphure.* Les hypophosphites qui sont dans ce cas sont ceux de nickel et de cobalt. Le résidu est noir et augmente beaucoup de poids par l'action de l'acide nitrique.

Les hypophosphites d'ammonium et d'urane se comportent d'une manière spéciale. Le premier laisse pour résidu un mélange de 1 molécule d'acide pyrophosphorique et de 2 molécules d'acide métaphosphorique.

Le *sel d'uranyle*, qui renferme

$$(PO^2H^2)^2(U^2O^2) + H^2O,$$

se transforme en sel uraneux, avec production de lumière; il n'y a que de l'hydrogène dégagé et le résidu renferme l'urane, le phosphore et l'oxygène dans le même rapport que le sel primitif, c'est-à-dire 1:1:3. C'est un mélange de 3 molécules de pyrophosphate, 1 molécule de métaphosphate et 1 molécule de phosphure (U^2P).

Il n'y a donc jamais formation unique d'un pyrophosphate, comme l'admettait H. Rose.

L'hydrogène de la plupart des hypophosphites ne se dégage jamais à l'état d'eau. Pour les sels de Na, K, Tl, Mg, Zn, Mn l'hydrogène se dégage pour les 2/5 à l'état de liberté, et pour les 3/5 combiné au phosphore.

Les sels de Co, Ni, U ne donnent que de l'hydrogène. Les autres perdent une petite quantité d'hydrogène ($\frac{1}{14}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{2}{13}$) à l'état d'eau.

L'auteur a montré antérieurement que les phosphites laissent un résidu de pyrophosphate, pur ou mélangé de phosphure, sans qu'il y ait perte de phosphore, ni formation d'eau : il ne se dégage que de l'hydrogène. L'hypophosphite d'urane se comporte donc comme les phosphites.

Sur un chlorure de platine cristallisé, par M. Sidney NORTON (1).

L'auteur a repris l'étude des cristaux qu'il a décrits antérieurement (2); il a reconnu par l'analyse qu'ils constituent simplement du chlorure platinique hydraté $PtCl^4 + 5H^2O$. Chauffé à 100°, ce sel perd 16 pour 100 d'eau, soit environ 4 molécules. En élevant modérément la température, il laisse un résidu de chlorure platineux.

Sur la quantité de césium contenue dans l'eau thermale de Wheal Clifford, par M. Ph. YORKE (3).

La température de cette eau est de 52°. D = 1,210. Le sel qui y domine est le chlorure de sodium; mais le principe le plus caractéristique est le chlorure de lithium, dont l'eau renferme 26 grains par gallon ($0^{gr},037$ par litre); elle contient en outre du chlorure de potassium et du chlorure de césium. L'auteur a dosé ce dernier à l'état de chloroplatinate et il a trouvé qu'un gallon en renferme

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. V, p. 365. — 1872, n° 8.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 61.
(3) *Journal of the Chemical Society* [2], t. X, p. 273. — Avril 1872.

$0^{grain},12$, soit 1,71 pour 1 million de parties d'eau, ce qui est au moins 10 fois la quantité de chlorure de césium trouvée par M. Bunsen dans l'eau de Dürkheim.

Sur quelques réactions de l'acide pyrosulfurique, par M. E. DRECHSEL (1).

Le pyrosulfate de potassium, obtenu en chauffant le bisulfate au rouge, donne des quantités notables d'hyposulfite lorsqu'on le fait bouillir avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium.

Chauffé de même avec de la soude alcoolique, il fournit de l'éthylsulfate, insoluble dans l'alcool absolu. Ces réactions s'expriment par les équations :

$$\begin{matrix} SO^2 \\ \\ SO^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OK \\ O \\ OK \end{matrix}\right. + 2KHS = SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right. + SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ SK \end{matrix}\right. + H^2S,$$

$$\begin{matrix} SO^2 \\ \\ SO^2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} OK \\ O \\ OK \end{matrix}\right. + C^2H^5NaO = SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ ONa \end{matrix}\right. + SO^2\left\{\begin{matrix} OK \\ OC^2H^5 \end{matrix}\right..$$

L'une et l'autre résultent d'un dédoublement du pyrosulfate.

Analyse de quelques cristaux déposés sur le zinc dans la pile de Léclanché, par M. G. E. DAVIS (2).

On sait que la pile de Léclanché est à un seul liquide, une solution de sel ammoniac, dans lequel plonge un cylindre creux de zinc et un vase poreux renfermant du manganèse en poudre et une lame de charbon. L'auteur a trouvé dans une de ces piles, ayant cessé de fonctionner, des cristaux opaques blancs, appartenant au type de l'octaèdre à base carrée.

Ces cristaux ont été analysés après avoir été lavés à l'eau et séchés sur de l'acide sulfurique.

L'analyse a fourni des nombres conduisant à la formule $ZnH^2O^2.AzH^4Cl$. L'eau bouillante décompose ce sel en dissolvant le sel ammoniac et en laissant de l'hydrate de zinc.

(1) *Journal für praktische Chemie.* Nouv. sér., t. v, p. 367. — 1872, n° 8.
(2) *Chemical News*, t. xxv, p. 265.

Sur un sulfure double d'or et d'argent, par M. M. Pattison MUIR (1).

Ayant cherché à séparer un mélange d'or et d'argent en le traitant par du soufre, MM. J. Muir et Carrick ont obtenu un sulfure double d'or et d'argent. L'auteur a étudié ce composé, dont la composition conduit à la formule $2Au^2S^3,5Ag^2S$. Ce sulfure double possède une structure cristalline; il est cassant. Densité = 8,159. Il n'est pas altéré lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air. Fondu avec du carbonate de sodium, il donne du sulfure de sodium et un alliage d'argent et d'or. Il abandonne presque tout son argent lorsqu'on le fait bouillir longtemps avec de l'acide nitrique. Lorsqu'on le chauffe longtemps avec de l'acide sulfurique concentré, tout l'argent finit par se dissoudre et l'or reste sous la forme d'une poudre très-divisée.

Ce sulfure avait été obtenu en dirigeant de la vapeur de soufre à travers l'alliage fondu sous une couche de borax.

Action de diverses solutions salines sur le plomb, par M. M. Pattison MUIR (2).

L'auteur a recherché l'influence de certains sels sur la solubilité du plomb dans l'eau. Il plongeait une lame de plomb d'une surface déterminée pendant un temps plus ou moins long dans les solutions salines. Le plomb dissous était ensuite dosé par le procédé colorimétrique de MM. Wanklyn et Chapman. Il résulte de ces expériences que les nitrates, surtout celui d'ammonium, exercent une influence considérable sur la solubilité du plomb; tandis que les carbonates et les sulfates exercent au contraire une action protectrice; si bien qu'une solution renfermant une proportion notable de nitrates ne dissout pas sensiblement de plomb, si elle renferme en même temps des carbonates et des sulfates.

Influence de la température sur l'absorption des gaz par le charbon de bois, par M. J. HUNTER (3).

Les expériences de l'auteur ont porté sur l'influence qu'exerce la température sur l'absorption de l'ammoniaque et du cyanogène par

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 265.
(2) *Chemical News*, t. xxv, p. 283.
(3) *Chemical News*, t. xxv, p. 284.

le charbon de coco. Le pouvoir absorbant pour l'ammoniaque diminue progressivement lorsque la température s'élève de 0 à 55°; mais à cette température, il se produit soudainement un effet contraire, et la quantité de gaz mise en liberté diminue considérablement. La diminution qu'éprouve l'absorption du cyanogène est représentée par une courbe continue pour les températures comprises entre 0 et 80°.

L'hydrogène et l'azote ne sont que fort peu absorbés par le charbon.

Sur le chlorure de manganèse, par M. J. A. KAPPERS (1).

L'auteur démontre que les changements de couleur qu'éprouve le chlorure de manganèse, d'après M. Kreeke (2), sont dus à la présence du chlorure de cobalt. Pour purifier le chlorure de manganèse brut (résidus de la fabrication du chlore), il a employé le moyen qui suit. On neutralise par la craie et on fait bouillir la liqueur avec un excès de craie; on évapore la liqueur filtrée à cristallisation, on sépare le sulfate de chaux qui se dépose d'abord, puis on recueille les cristaux de chlorure de manganèse pour en achever la purification. À cet effet, on les redissout dans l'eau, on ajoute leur équivalent d'acétate de soude, et on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Après avoir séparé par le filtre les sulfures de cobalt et de nickel précipités, on précipite finalement le manganèse à l'état de carbonate, qu'on redissout dans l'acide chlorhydrique pur.

Le chlorure de manganèse, ainsi obtenu, est exempt de fer, de cobalt et de nickel, et ne présente pas les phénomènes signalés par M. Kreeke, ce qui a lieu lorsqu'on y ajoute une trace de chlorure de cobalt.

L'auteur croit avoir observé que le chlorure de manganèse est moins soluble à l'ébullition qu'à une température inférieure.

Une réfutation analogue des résultats de M. Kreeke a été publiée par M. K. J. Bayer (3), qui attribue les changements de couleur du chlorure de manganèse à la présence des chlorures de fer et de cobalt. M. Bayer prépare les sels de manganèse purs en précipitant le chlorure de manganèse brut par le sulfure ammonique jusqu'à

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 582. — 1872, n° 12.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 448.
(3) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. v, p. 443. — 1872, n° 10.

ce qu'il commence à se précipiter du sulfure de manganèse; après une digestion de quelque temps, la liqueur filtrée fournit du sulfure de manganèse pur par l'addition de nouveau sulfure ammonique. C'est en effet le procédé le plus simple.

Sur une combinaison d'acide stannique avec l'acide acétique anhydre, par M. LAURENCE (1).

Lorsqu'on chauffe vers 150°, en tube scellé, 2 parties d'anhydride acétique avec 1 partie d'acide métastannique séché à 100°, on obtient un liquide sirupeux qui cristallise par le refroidissement en longues aiguilles. Ces cristaux ont donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$SnO^2\left[\begin{pmatrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{pmatrix}O\right]^2.$$

Les mêmes cristaux, lavés à l'éther anhydre, ont pour composition :

$$SnO^2\begin{pmatrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{pmatrix}O.$$

Exposés à l'air, ils deviennent amorphes et se transforment en une masse vitreuse dont l'analyse a conduit à la formule :

$$SnO^2(C^2H^4O^2).$$

L'acide stannique se comporte comme l'acide métastannique.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage du manganèse dans le fer, la fonte et l'acier, par M. F. KESSLER (2).

Lorsqu'on neutralise une solution de chlorure ferrique par du carbonate de soude jusqu'à ce que le précipité persiste, et qu'on redissout celui-ci dans une quantité aussi faible que possible d'acide chlorhydrique, on obtient une solution de chlorure ferrique contenant 14 fois son équivalent d'hydrate ferrique. Cette solution n'est pas précipitée par l'ébullition. Pour en précipiter tout le fer par de l'acétate de soude, il ne faudra qu'une quantité de ce sel

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1524.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 605. — 1872, n° 13.

équivalente à la quantité de fer dissous à l'état de chlorure, soit 3 molécules par 15 atomes de fer total. Ainsi 1^{gr} d'acétate suffira pour précipiter $1^{gr},1$ de fer dissous dans 500^{cc} de liquide, même si l'on ajoute 1^{gr} d'acide acétique pour empêcher la précipitation des autres acétates. Dans ces conditions, il n'y a qu'une quantité insignifiante de manganèse de précipité.

Avant d'avoir suivi cette méthode, l'auteur décomposait la solution neutralisée de chlorure ferrique par du sulfate de soude. 1^{gr} de ce dernier suffit pour séparer $1^{gr},1$ de fer. Pour éviter le lavage du précipité, on étend la liqueur à 500^{cc}, et on opère sur 250^{cc} de liqueur filtrée pour précipiter le manganèse.

Cette précipitation se fait en versant la solution, par 50^{cc} toutes les demi-heures, dans une dissolution de 10^{gr} d'acétate de soude, additionnée de 50^{cc} d'eau de brome; vers la fin on ajoute encore 50^{cc} de cette dernière. Le manganèse se précipite à l'état de peroxyde, dont une partie s'attache sur les parois du vase; on réduit celle-ci ainsi que la petite quantité de permanganate formée, et on répète l'opération. Après avoir chassé par l'ébullition l'excès de brome, on filtre, on lave le précipité avec une solution faible d'acétate de soude. Le peroxyde est ensuite réduit par une quantité connue de trichlorure d'antimoine additionné d'acide chlorhydrique, et la solution est titrée par une solution de permanganate de potasse au dixième.

Recherche du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques, par **M. BEILSTEIN** (1).

Le procédé de l'auteur repose sur la coloration communiquée au dard du chalumeau par le chlorure, bromure ou iodure de cuivre. On prend un peu d'oxyde de cuivre *pur* dans la boucle d'un fil de platine, puis on l'humecte ou on la saupoudre de la substance à examiner, suivant que celle-ci est liquide ou solide. La réaction est d'une grande sensibilité et n'exige que des traces de substances.

Dosage de l'acide carbonique dans l'eau de la mer, par **M. HIMLY** (2).

Les recherches de M. Jacobsen ont démontré que l'acide carbonique ne peut pas être éliminé complétement de l'eau de la mer par l'ébullition, soit sous la pression normale, soit dans le vide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 620. — 1872, n° 13.
(2) *Journal of the Chemical Society* [2], t. x, p. 455. — Juin 1872.

L'auteur le dose en ajoutant du nitrate de baryte, du nitrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Tout l'acide carbonique est précipité.

Pour recueillir l'eau à de grandes profondeurs, l'auteur se sert d'un appareil qui consiste en un cylindre ouvert aux deux bouts et capable de se fermer, lorsqu'il est arrivé à la profondeur voulue, par des soupapes qu'on fait manœuvrer à l'aide d'un électro-aimant.

Dosage du carbone dans le fer, par **M. J. PARRY** (1).

Cette détermination peut se faire en faisant digérer d'abord la fonte, etc., avec une solution de sulfate de cuivre, recueillant sur de l'amiante, lavant le dépôt de cuivre et de charbon, puis le calcinant après dessiccation avec de l'oxyde de cuivre dans un appareil où l'on puisse faire le vide à l'aide d'une pompe à mercure. Le gaz dégagé est de l'acide carbonique pur; il suffit de le mesurer et de faire les corrections habituelles à la lecture.

Précaution à prendre dans le dosage de l'acide phosphorique, par **M. L. BRUNNER** (2).

Le fait bien connu, que le chlorure d'ammonium empêche la précipitation de la magnésie par l'ammoniaque, n'a plus lieu si l'on ajoute l'ammoniaque à chaud. Il y a alors une quantité notable d'hydrate de magnésie qui se précipite. Pour éviter que cela n'introduise une cause d'erreur dans la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, il faut avoir soin de faire refroidir la solution avant l'addition de l'ammoniaque. L'auteur a constaté que, sans cette précaution, il s'introduit dans les analyses de ce genre des erreurs notables.

Analyse du phosphore rouge du commerce, par **MM. R. FRESENIUS** et **E. LUCK** (3).

Le phosphore rouge du commerce n'est généralement pas pur. Il renferme souvent des quantités plus ou moins grandes de phosphore ordinaire, qui, avec le temps, se transforme en acides phosphoreux et phosphorique en attirant l'oxygène et la vapeur d'eau de l'air, ce qui le rend humide. L'essai de ce phosphore se fait de la manière

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 301.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 30. — 1872, n° 1.
(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 63. — 1872, n° 1.

suivante. On en place 5 grammes dans un tube, sur un tampon d'amiante, on le lave à l'eau ; une partie des eaux des lavages, oxydées par l'acide nitrique, fournissent de l'acide phosphorique, qui donne la totalité du phosphore dissous. Une autre portion donne la quantité d'acide phosphoreux, d'après la quantité de calomel qu'elle fournit avec le bichlorure de mercure ; l'acide phosphorique est donné par la différence.

La quantité totale de phosphore jaune et rouge est indiquée par la quantité d'acide phosphorique donné par l'oxydation à l'aide de l'acide nitrique des 5 gr. lavés. Pour connaître la quantité de phosphore rouge, on en épuise 5 gr. par de l'eau, on le lave ensuite à l'alcool, puis à l'éther anhydre, enfin on le traite par le sulfure de carbone qui dissout tout le phosphore ordinaire. On dessèche le résidu dans un courant d'acide carbonique, à 50°, et on le pèse soit directement, soit à l'état d'acide phosphorique après l'avoir traité par l'acide nitrique.

Le phosphore ordinaire, dissous dans le sulfure de carbone, est transformé en iodure qu'on décompose ensuite par l'eau ; la solution aqueuse est oxydée par l'acide nitrique et transformée ainsi en acide phosphorique.

Un échantillon de phosphore rouge a ainsi donné :

Phosphore rouge	92,63
Phosphore jaune	0,56
Acide phosphoreux	1,31
Acide phosphorique	0,88
Eau et impuretés	4,62
	100,00

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du pentasulfure de phosphore sur le tétrachlorure de carbone, par M. T. E. THORPE (1).

D'après M. Gustavson, l'anhydride phosphorique agit sur le tétrachlorure de carbone d'après l'équation

$$3CCl^4 + P^2O^5 = 2POCl^3 + 3COCl^2.$$

Il était à présumer que le pentasulfure de phosphore agirait

(1) *Journal of the Chemical Society* [2], t, x, p. 453. — Juin 1872.

d'une manière analogue, en donnant du sulfochlorure de phosphore et du sulfochlorure de carbone. Il n'en est rien, car les deux corps n'agissent pas l'un sur l'autre, même après une action prolongée à 200-220°.

Sur l'oxysulfure de carbone, par M. F. SALOMON (1).

M. Kolbe a émis l'hypothèse qu'il existe deux oxysulfures de carbone isomériques

$$(CO)S \quad \text{et} \quad (CS)O.$$

L'auteur a fait quelques recherches pour vérifier cette hypothèse, mais tous les résultats obtenus lui sont contraires. Il a comparé l'oxysulfure obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le sulfocyanate de potassium, ou plutôt le produit de sa réaction sur la potasse alcoolique, c'est-à-dire l'éthylmonosulfocarbonate de potassium de M. Bender, avec le sel dérivé de l'éther xanthique de M. Debus

$$\underset{\text{Éther xanthique.}}{CS\begin{cases}OC^2H^5\\SC^2H^5\end{cases}} + KHO = \underset{\text{Éthylsulfocarbonate.}}{CS\begin{cases}OC^2H^5\\OK\end{cases}} + \underset{\text{Mercaptan.}}{C^2H^5.HS},$$

et il a reconnu que ces corps sont identiques, ce qu'avait déjà admis M. Bender.

L'un et l'autre donnent de l'oxysulfure de carbone pur, de l'alcool et du chlorure de potassium par l'action de l'acide chlorhydrique.

Si le sel de M. Bender renfermait

$$CO\begin{cases}SC^2H^5\\OK,\end{cases}$$

il devrait donner de l'acide carbonique et du mercaptan.

L'oxysulfure de carbone préparé d'après la méthode de M. Than, par l'union du soufre et de l'oxyde de carbone, fournit sous l'influence de la potasse alcoolique le même sel que l'oxysulfure de M. Bender.

Sur le nitrocarbol, par M. H. KOLBE (2).

Dans le but de préparer l'acide acétique nitré, l'auteur a traité l'acide malonique par l'acide nitrique concentré. Il se dégage de l'acide carbonique en abondance, et on obtient un liquide qui se colore en jaune foncé par la soude, mais l'auteur n'a pu isoler les autres produits de la réaction.

(1) *Journal für praktische Chemie.* Nouvelle série, t. v, p. 476. — 1872, n° 10.
(2) *Journal für praktische Chemie.* Nouvelle série, t. v, p. 427.

Comme cette expérience avait donné un résultat négatif, l'auteur a étudié l'action du nitrite de potassium sur l'éther monochloracétique et sur le monochloracétate de potassium. Dans le premier cas on observe un dégagement d'acide carbonique et de bioxyde d'azote, et la solution renferme du nitrate, du chlorure et de l'éthyloxalate de potassium. M. A. Steiner est arrivé récemment au même résultat.

La réaction se passe tout à fait autrement lorsqu'on fait agir le nitrite de potassium sur le monochloracétate de potassium. Le mélange des solutions aqueuses des deux sels se colore en jaune lorsqu'on le chauffe, dégage de l'acide carbonique et laisse distiller une huile plus lourde que l'eau, d'une odeur particulière. Cette substance est peu soluble dans l'eau et bout à 101°; elle brûle avec une flamme jaune pâle. Son analyse conduit à la formule

$$CH^3AzO^2$$

et sa formation peut être expliquée en admettant qu'il se forme d'abord de l'acide *nitroacétique*, qui se dédouble suivant l'équation

$$CH^2AzO^2CO^2H = CH^3AzO^2 + CO^2.$$

Elle est soluble dans la potasse; cette solution brunit et dégage de l'ammoniaque à chaud. Sa solution dans l'ammoniaque abandonne par l'évaporation une matière cristallisée. La solution ammoniacale donne avec l'azotate d'argent un précipité jaune, qui noircit bientôt. Le nouveau corps, auquel l'auteur assigne le nom de *nitrocarbol*, est isomérique avec le nitrite de méthyle; il constitue très-probablement l'hydrure de méthyle mononitré et serait un homologue du nitréthane de MM. Meyer et Stüber.

Sur les dérivés nitrés dans la série grasse,
par MM. V. MEYER et O. STUBER (1).

La publication du travail précédent de M. Kolbe engage les auteurs à faire connaître immédiatement la suite de leurs recherches sur ce sujet.

DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DU NITRÉTHANE. — Les dérivés nitrés de la série grasse se distinguent de ceux de la série aromatique en ce qu'ils renferment 1 atome d'hydrogène uni au même carbone que le groupe AzO^2 et qu'ils constituent ainsi des acides faibles.

On a déjà vu que le nitréthane se dissout dans la potasse et dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 514. — 1872, n° 11.



l'ammoniaque, et que les acides l'en séparent inaltéré. On a vu en outre qu'on peut obtenir la combinaison sodique par l'action du sodium sur la solution du nitréthane dans la benzine. On l'obtient aussi très-facilement en mélangeant le nitréthane avec une solution alcoolique de soude ; le mélange s'échauffe et il se sépare une masse saline blanche qu'on lave à l'alcool, dans lequel elle est très-peu soluble à froid, et qu'on sèche au bain-marie. La potasse alcoolique ne donne pas de combinaison insoluble. Cette combinaison sodique renferme

$$C^2H^4NaAzO^2.$$

C'est une poudre blanche, légère, amorphe, détonant comme le fulmicoton par l'action de la chaleur, mais seulement au-dessus de 100°. Les explosions signalées précédemment étaient dues à un mélange de sodium. Ce sel est très-soluble et déliquescent à l'air humide.

Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par le chlorure de baryum ou l'acétate de plomb. Le nitrate mercureux y donne un précipité gris, le nitrate d'argent un précipité caillebotté blanc, noircissant immédiatement. Le sulfate de cuivre y donne une coloration verte et le chlorure ferrique une coloration rouge de sang. Avec le sublimé corrosif on obtient un sel caractéristique se séparant en aiguilles peu solubles, qui renferment

$$Hg\langle^{Cl}_{C^2H^4AzO^2} \quad \text{ou} \quad Hg(C^2H^4AzO^2)^2 + HgCl^2.$$

Lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium ioduré à une solution du sel de sodium, il y a décoloration et il se sépare une huile iodée qui paraît être l'*iodonitréthane* $C^2H^4IAzO^2$ et qui donnera peut-être l'alcool nitré par l'action de l'oxyde d'argent humide.

L'éther chloroxycarbonique réagit énergiquement sur le sodium-nitréthane; les auteurs espèrent obtenir ainsi l'éther nitropropionique. Ils représentent la constitution du sodium-nitréthane par la formule

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH\langle^{Na}_{AzO^2}. \end{array}$$

Ils n'ont pas encore pu obtenir le dérivé azoïque correspondant au nitréthane.

NITROMÉTHANE : CH^3AzO^2. — Ce composé, que M. Kolbe nomme *nitrocarbol* et qu'il prépare, comme on l'a vu plus haut, par l'action du nitrite de potassium sur le monochloracétate de potassium, s'ob-

tient comme le nitréthane par la réaction de l'iodure de méthyle sur l'azotite d'argent. La réaction est encore plus vive qu'avec l'iodure d'éthyle. Elle a lieu sans aucune production de nitrite de méthyle.

Le nitro-méthane se sépare à l'état d'une huile dense, d'une odeur particulière, bouillant à 99° et se comportant en général comme le nitréthane. Il donne de même une combinaison sodique CH^2NaAzO^2 peu soluble dans l'alcool, mais non déliquescente et détonant moins énergiquement. Le sodium-nitrométhane en solution aqueuse donne un précipité blanc avec l'acétate de plomb, un précipité jaune avec le chlorure mercurique, un précipité noir avec le nitrate mercureux, un précipité jaune, noircissant très-vite, avec le nitrate d'argent. Le chlorure ferrique y produit un précipité rouge brun, et le sulfate de cuivre un précipité vert.

Le nitrométhane s'échauffe avec la potasse alcoolique et donne une masse brune.

Les auteurs font remarquer en terminant que le nitropenthane qu'ils ont décrit en premier lieu ne possède pas le caractère acide.

Notices diverses, par M. TAWILDAROW (1).

L'auteur a cherché vainement à préparer l'*acédiamine* décrite par Strecker. Il a fait agir le sel ammoniac sur l'acétamide et a soumis l'acétonitrile à l'action de l'ammoniaque ou de l'iodure d'ammonium. Il ne s'est pas formé d'acédiamine.

En suivant le procédé de Strecker, il n'a obtenu qu'un mélange de chlorhydrates de diacétamide et d'ammoniaque, et il pense que le chlorhydrate d'acédiamine n'est autre chose qu'un semblable mélange.

L'*acétamide*, chauffée en tubes scellés avec de l'*aldéhyde*, fournit un composé

$$CH^3.CH\begin{cases} AzH.C^2H^3O \\ AzH.C^2H^3O \end{cases}$$

cristallisable en prismes volumineux, fusible à 169° et se décomposant par la distillation. Les acides en séparent de l'aldéhyde.

L'auteur a obtenu de la *méthylguanidine* par l'action de la méthylcyanamide $CH^3.AzH.CAz$ sur le sel ammoniac.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 477. — 1872, n° 10.

Cette méthylguanidine a pour constitution

$$C\begin{cases}AzH.CH^3\\AzH\\AzH^2.\end{cases}$$

Son chloroplatinate cristallise en rhombes aigus.

Sur l'iodacétate d'éthyle, par M. BOUTLEROW (1).

Cet éther bout à 178-180° et possède une odeur irritante. Il a été préparé d'après la méthode de MM. Perkin et Duppa, en partant du chloracétate d'éthyle. Il se colore rapidement en brun par mise en liberté d'iode.

Action du zinc-méthyle sur le bromure d'acétyle bromé, par M. SHADNOW (2).

La réaction fut conduite comme pour la préparation des alcools tertiaires. Elle donne naissance à un alcool bouillant à 110-120°, dont l'analyse a conduit à des résultats intermédiaires à ceux qu'exigent les formules $C^5H^{12}O$ et $C^6H^{14}O$.

Le chlorure de cet alcool bout à 86-89° ; sa composition répond plutôt à la formule $C^5H^{11}Cl$. Par l'oxydation, on obtient de l'acide acétique et un peu d'acétone.

M. Anitow a obtenu de même, par l'action du zinc-éthyle sur le bromure d'acétyle bromé, un alcool décylique $C^{10}H^{22}O$ bouillant à 155-157°. Il suit de là que l'alcool obtenu par M. Shadnow est un alcool hexylique.

Dans les deux cas, il y a introduction de 4 groupes alcooliques dans la molécule.

Recherches sur les dérivés de la glycérine, par M. L. HENRY (3).

SUR LES DÉRIVÉS DU GLYCIDE ET SUR LES COMBINAISONS PROPARGYLIQUES. — L'auteur a montré précédemment (4) que les composés allyliques $(C^3H^5)X$ se transforment en dérivés glycériques $(C^3H^5)X(OH)Cl$ par l'addition d'acide hypochloreux ; c'est ainsi que l'alcool allylique fournit de la monochlorhydrine. Ainsi obtenue,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 479. — 1872, n° 10.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 479. — 1872, n° 10.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 449. — 1872, n° 10.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiv, p. 247.

celle-ci constitue un liquide soluble dans l'eau, de 1,4 de densité à 13° et bouillant vers 220°. Les dérivés éthérés de l'alcool allylique conduisent encore plus nettement au même résultat.

L'*éther éthylallylique* $(C^2H^5)(C^3H^5)O$ se combine facilement à l'acide hypochloreux étendu. Il faut avoir soin de plonger le mélange dans de l'eau froide pour éviter l'oxydation qui résulterait d'une élévation de température. On enlève par l'éther le produit formé.

La *monoxéthylchlorhydrine* $(C^3H^5)(C^2H^5O)(OH)Cl$ ainsi obtenue est un liquide épais, incolore, soluble dans l'eau, d'une odeur fraîche et éthérée et d'une saveur piquante. Densité à 11° = 1,117. Elle bout à 183-185° (758mm). L'acide nitrique fumant la transforme en chloronitrine :

$$(C^3H^5)(C^2H^5O)(AzO^3)Cl.$$

Si cette chlorhydrine a pour formule

$$CH^2.HO-CH.Cl-CH^2.C^2H^5O,$$

l'hydrogène naissant devra la transformer dans le propylglycol biprimaire

$$CH^2.HO-CH^2-CH^2.C^2H^5O.$$

Les alcalis caustiques la transforment en *éthylglycide :*

$$(C^3H^5)(C^2H^5O)Cl(OH)+KHO=KCl+H^2O+C^3H^5\langle{}^{C^2H^5O}_{O}.$$

On procède comme pour la préparation de l'épichlorhydrine.

L'éthylglycide est un liquide incolore et mobile, soluble dans l'eau, d'une odeur éthérée et d'une saveur piquante. Densité à 12° = 0,94. Densité de vapeur = 3,46 (théorie : 3,52). Il se combine aux hydracides, comme l'épichlorhydrine. Le perchlorure de phosphore le transforme en $C^3H^5(C^2H^5O)Cl^2$, corps qui résulte aussi de la fixation de Cl^2 sur l'éther éthylallylique.

Les deux corps décrits ici ont déjà été obtenus par M. Reboul, mais à l'état impur (1).

L'alcool $C^3H^5\langle{}^{OH}_{O}$ correspondant à l'éthylglycide doit se produire de même par l'action de la potasse sur la monochlorhydrine; mais jusqu'à présent l'auteur n'a pas réussi à opérer cette transformation. Quant à l'éther du glycide

$$\begin{matrix}(C^3H^5O)\\(C^3H^5O)\end{matrix}\rangle O,$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique* [3], t. LX, p. 57.

l'auteur espère y arriver par l'action des alcalis sur le produit d'addition de l'acide hypochloreux et du chlorure d'allyle

$$[(C^3H^5)(OH)Cl]^2O + 2KHO = 2KCl + 2H^2O + (C^3H^5O)^2O.$$

Dans le *dichloroglycide* $CH^2Cl\text{-}CCl\text{-}CH^2$, l'un des atomes du chlore est facilement éliminé à l'état de HCl en même temps qu'il se forme une combinaison tétratomique, allylénique ou propargylique. L'autre atome de chlore, celui de CH^2Cl, est *primaire* et fait facilement la double décomposition avec les sels métalliques en donnant naissance à des combinaisons allyliques monochlorées. Ces doubles décompositions se réalisent plus facilement avec le dibromoglycide.

Le bromure d'allyle fait la double décomposition avec l'azotate d'argent. On obtient ainsi l'*azotate d'allyle* $(C^3H^5)AzO^3$ sous la forme d'un liquide incolore et mobile, d'une odeur piquante, bouillant à 106°, insoluble dans l'eau. Densité = 1,09 à 10°. Densité de vapeur = 3,54.

Le dibromoglycide $(C^3H^4)Br^2$ donne de même, avec l'azotate d'argent alcoolique, l'*azotate d'allyle monobromé* $(C^3H^4Br)AzO^3$, qui constitue un liquide éthéré mobile à saveur douce et piquante, de 1,5 de densité à 13° et bouillant à 140–150°.

L'*acétate d'allyle monobromé*, déjà signalé dans la précédente note de l'auteur, est un liquide incolore, mobile, à odeur fraîche et éthérée, insoluble dans l'eau, de 1,57 de densité à 12°. Densité de vapeur = 5,8 (théorie : 6,18). Il bout à 163-164°. Il n'est pas attaqué par les chlorures de phosphore. La potasse caustique le dédouble en produisant de l'*alcool allylique bromé* $CH^2\text{—}CBr\text{—}CH^2(OH)$. Celui-ci est un liquide peu soluble dans l'eau, un peu plus volatil que l'acétate : il bout à 155°. Densité à 15° = 1,6.

Le perchlorure de phosphore attaque énergiquement cet alcool monobromé en donnant naissance à du *chlorure d'allyle bromé* $(C^3H^4Br)Cl$ bouillant à 120° et d'une densité égale à 1,63 à 11°; ce dernier est sans doute identique avec le *glycide chlorhydrobromhydrique*, que M. Reboul a obtenu par l'action de la potasse sur la chlorodibromhydrine.

L'alcool allylique bromé est attaqué par la potasse alcoolique, comme son dérivé éthylé, en donnant un composé qui ne peut être que l'alcool propargylique

$$C^3H^4Br(HO) + KHO = KBr + H^2O + C^3H^3(OH).$$

On chauffe au bain de sable, au réfrigérant ascendant. Après dis-

tillation, l'alcool présente les réactions des composés propargyliques, mais l'eau n'en sépare rien, probablement parce que l'alcool propargylique est soluble dans l'eau. Çet alcool se produit aussi, accessoirement, par l'action de la potasse solide sur l'acétate d'allyle bromé.

Les dérivés chlorés se comportent moins bien que les dérivés bromés. L'action de l'acétate de potasse sur $C^3H^4Cl^2$ a lieu à la vérité facilement, mais le produit obtenu commence à bouillir à 80°, et le thermomètre s'élève rapidement à 150°. Ce qui passe à 140-145° paraît être l'acétate d'allyle chloré $(C^3H^4Cl)(C^2H^3O^2)$. Le composé $C^3H^4Cl^2$ se transforme par contre facilement en sulfocyanate d'allyle bromé $(C^3H^4Cl)CAzS$.

L'auteur décrit ensuite quelques combinaisons propargyliques et les combinaisons allyliques qui ont servi à les préparer.

L'*oxyde méthylallylique*, (CH^3)—$(C^3H^5)O$, formé par l'action du méthylate de sodium sur le bromure d'allyle, bout à 46°. Densité à 11° = 0,77. Densité de vapeur = 2,40 (théorie : 2,48).

Son *bromure*, (CH^3)—$(C^3H^5Br^2)O$, bout à 185°. Distillé sur de la soude, il fournit l'*oxyde méthylallylique bromé*, $(CH^3)(C^3H^4Br)O$, bouillant à 115-116°; densité = 1,35 à 10°. Densité de vapeur = 5,00 (théorie = 5,2). Il se forme en même temps du *propargylate de méthyle*, $(CH^3)(C^3H^3)O$, qui s'obtient plus facilement par l'action de la potasse alcoolique sur l'éther méthylallylique bromé. Il bout à 61-62°. Densité = 0,83 à 12°,5.

L'éther propargylique donne aisément l'oxyde d'éthylallyle par l'action de la potasse alcoolique.

Le *propargylate d'amyle* $(C^5H^{11})(C^3H^3)O$ est un liquide incolore, peu odorant, insoluble dans l'eau, bouillant à 140-145°. Densité à 12° = 0,84. Densité de vapeur = 4,35 (théorie = 4,67).

L'*oxyde de phénylallyle* $(C^6H^5)(C^3H^5)O$, analogue à l'éthylphénol, s'obtient par l'action du phénate de sodium sur C^3H^5Br. C'est un liquide incolore, réfringent, insoluble dans l'eau dont il possède la densité, bouillant à 192-195°. L'auteur n'a pas encore obtenu l'éther phénylpropargylique.

L'auteur termine par quelques faits et considérations relatifs aux *dérivés diallyliques*. Il a fait une série d'expériences pour passer du diallyle à la benzine. L'on sait que M. Linnemann est arrivé récemment à obtenir du phénol en partant de la glycérine. L'auteur a réussi à transformer le diallyle en un hydrocarbure C^6H^6 absolument différent de la benzine.

Lorsqu'on chauffe du *tétrabromure d'allyle* $(C^6H^5)^2Br^4$ sur des fragments de potasse, on le transforme en un liquide incolore, plus dense que l'eau.

Ce liquide, chauffé au bain-marie avec de la potasse alcoolique, fournit du bromure de potassium et un liquide très-réfringent, de 0,798 de densité à 12° et bouillant à 85°. Densité de vapeur = 2,76 (densité théorique pour $C^6H^6 = 2,69$). Ce corps brûle avec une flamme fuligineuse. Il se combine au brome avec explosion. Il donne les réactions des dérivés propargyliques ; avec l'azotate d'argent aqueux, il produit un précipité amorphe blanc, insoluble dans l'ammoniaque, détonant au-dessous de 100°. Son analyse n'a pas encore été faite.

D'après les analogies, cet hydrocarbure constitue le propargyle $(C^6H^3)^2$ ou bien l'hydrocarbure $(C^6H^4\text{-}C^6H^2)$, qui doit être *octatomique*. L'auteur espère l'obtenir plus facilement en partant du *diallyle dibromé*

$$\begin{array}{l} C^6H^4Br \\ | \\ C^6H^4Br \end{array}$$

qu'on obtient par l'action du sodium sur l'iodure d'allyle bromé ; ou, plus simplement, par l'action du sodium sur l'iodure de propargyle $(C^6H^3)I$.

Sur l'alcool propargylique, par **M. L. HENRY** (1).

L'auteur a pu isoler à l'état de pureté l'alcool propargylique $C^6H^3\text{-}HO$ dont il avait mentionné l'existence. Il se forme par l'action de la potasse caustique sur l'alcool allylique monobromé $C^6H^4Br\text{-}HO$. Ce dernier, additionné d'un peu d'eau, dissout aisément la potasse, et l'on obtient une solution jaunâtre. Celle-ci fut chauffée au réfrigérant ascendant ; il se produit une réaction très-vive, le liquide brunit et il se dépose du bromure de potassium. On sature l'excès de potasse par l'acide carbonique, on ajoute un peu d'eau et l'on distille. L'alcool propargylique se sépare du liquide distillé par l'addition de carbonate potassique, sous la forme d'une couche huileuse légère qu'on sèche sur du carbonate de potassium ou sur de la chaux. Le rendement en est faible et la présence d'un léger excès de potasse paraît être très-nuisible.

L'alcool propargylique possède une odeur agréable, très-différente de celle de l'alcool allylique ; sa saveur est brûlante. Il est soluble

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 569. — 1872, n° 12.

dans l'eau, insoluble en présence du carbonate de potassium. Densité à 21° = 0,9628. Il bout de 110 à 115°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 1,88, la densité théorique est 1,93.

Il possède les propriétés caractéristiques des alcools et des combinaisons allyléniques en général. Comme toutes les combinaisons non saturées, il donne des produits d'addition; ainsi il donne un bromure

$$C^3H^3Br^2\text{-}HO$$

liquide et insoluble dans l'eau. Il donne, comme les combinaisons allyléniques, un précipité jaune serin brunissant à l'air avec le chlorure cuivreux, et un précipité blanc avec le nitrate d'argent ammoniacal.

La combinaison cuivreuse chauffée à l'air brûle avec explosion; elle se dissout dans les acides minéraux, en régénérant l'alcool propargylique. Elle renferme 58,18 °/₀ de cuivre, et la formule

$$(C^3H^2Cu)OH$$

en exige 53,54. La combinaison argentique

$$(C^3H^2Ag)(OH)$$

exige 66,25 °/₀ d'argent; on en a trouvé 64,2.

L'alcool propargylique brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

Si l'allylène renferme $CH\text{-}C\text{-}CH^3$ et l'éther éthylpropargylique

$$CH\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}(C^2H^5O),$$

l'alcool propargylique doit être

$$CH\text{-}C\text{-}CH^2(OH).$$

Quoique les analyses de ce corps ne soient pas encore satisfaisantes, au moins quant au carbone, son existence ne paraît plus douteuse.

Sur l'acide monochlorocrotonique dérivé du chloral crotonique, par M. C. SARNOW (1).

L'auteur a fait connaître cet acide dans un précédent mémoire (2), mais il l'avait considéré à tort comme identique avec l'acide tétracrylique que M. Geuther avait obtenu par l'action du perchlorure

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 467. — 1872, n° 10.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 289.

de phosphore sur l'acide éthyldiacétique; en effet, il n'a pu, par aucune réaction, le transformer en acide tétrolique.

Les sels d'argent sont également différents; celui de M. Geuther forme de tout petits cristaux; celui de l'auteur, au contraire, est en belles aiguilles.

L'acide monochlorocrotonique, dérivé du chloral crotonique, n'est pas altéré par une ébullition prolongée avec de la poudre de zinc. L'oxyde d'argent n'agit que fort peu à 100°; mais en tubes scellés, il le décompose complétement.

L'ammoniaque n'en sépare du chlore que vers 150°: il se forme du sel ammoniac et un corps neutre, incristallisable, que l'auteur regarde comme un dérivé amidé.

L'amalgame de sodium transforme cet acide, en solution alcaline concentrée, en un acide cristallisable en tables incolores, ayant la composition de l'acide crotonique, fusibles à 72° et paraissant identiques avec l'acide dérivé de l'aldéhyde crotonique (Kekulé) et avec celui qui dérive du cyanure d'allyle.

L'énergie avec laquelle cet acide monochloré retient son chlore permet de penser que ce dernier est lié à un atome de carbone sans hydrogène.

L'acide monochlorocrotonique fond à 96° et non à 94°; il commence à bouillir à 206°, mais distille principalement à 212°.

Sel de potassium: $C^4H^4ClO^2K$. — Soluble dans l'eau, cristallisable en faisceaux ou, dans l'alcool, en lamelles grasses.

Sel de sodium: $C^4H^4ClO^2Na$. — Il ne se sépare qu'en cristaux confus de sa solution évaporée presque à sec.

Sel ammoniacal: $C^4H^4ClO^2AzH^4$. — Cristallise en grandes lames ou en tables hexagonales, sublimables à 100° en lamelles rhombiques.

Sel d'argent: $C^4H^4ClO^2Ag$. — Peu soluble dans l'eau et cristallisable en longues aiguilles.

Sel de plomb: $(C^4H^4ClO^2)^2Pb+H^2O$. — Lamelles ou aiguilles brillantes, perdant leur eau au delà de 100° en se transformant en une masse vitreuse et fragile, recristallisable dans l'eau.

Sel de cuivre: $(C^4H^4ClO^2)^2Cu.Cu(OH)^2$. — Poudre amorphe, d'un bleu clair, insoluble dans l'eau. Le sel neutre forme des prismes bleus dont la solution se transforme facilement en sel basique.

Sel de calcium: $(C^4H^4ClO^2)^2Ca$. — Prismes réunis en mamelons.

Sel de baryum. — Lamelles grasses plus solubles que le sel calcique.

L'*éther monochlorocrotonique* $C^4H^4ClO^2(C^2H^5)$ forme un liquide limpide, d'une odeur de fruits, bouillant à 176°.

NITRILE MONOCHLOROCROTONIQUE : C^4H^4ClAz. — Il a été préparé par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'amide, en évitant un excès du premier. C'est un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur éthérée rappelant celle du benzonitrile. Il bout à 136°, mais se volatilise déjà à une température inférieure. Densité de vapeur = 50,70 (théorie, par rapport à H = 50,75).

ACIDE MONOCHLOROBIBROMOBUTYRIQUE : ($C^4H^5ClBr^2O^2$). — L'acide monochlorocrotonique absorbe une molécule de brome, en donnant de l'acide chlorodibromobutyrique, qui se sépare sous la forme d'une huile se concrétant peu à peu, difficilement soluble dans l'eau froide et décomposable par l'eau bouillante. L'alcool le dissout et l'abandonne sous la forme d'une masse cristalline radiée. Il est très-soluble dans l'éther, d'où il cristallise en prismes brillants, devenant mats dans le vide, sans perdre de poids. Il fond à 92°; mais sous l'eau, son point de fusion est situé déjà à 37°; aussi, il suffit d'une petite quantité d'eau pour abaisser son point de fusion. Les *chlorobibromobutyrates* sont solubles, sauf ceux d'argent, de plomb et de mercurosum.

Le *sel d'argent* $C^4H^4ClBr^2O^2Ag$ est un précipité cristallin blanc, assez stable après dessiccation.

Le *sel de plomb* $(C^4H^4ClBr^2O^2)^2Pb+H^2O$ se précipite en aiguilles mamelonnées ou, si les solutions sont étendues, il se dépose en cristaux volumineux.

Le *sel mercureux* se précipite en aiguilles blanches.

Tous ces sels sont décomposés par l'eau bouillante en bromure, acide carbonique et en une huile neutre qui distille ; cette huile est insoluble dans l'eau et possède une odeur qui rappelle celle du phosgène. Il est probable qu'il se forme du chlorobromure de propylène se dédoublant lui-même en plusieurs produits, sous l'influence de l'eau bouillante. L'acide libre se comporte comme ses sels. Soumis à la distillation sèche, il fournit d'abord un peu de brome, puis de l'acide bromhydrique, et il distille de l'acide chlorocrotonique régénéré, en même temps qu'un autre produit incristallisable. Il reste un résidu de charbon.

L'acide monochlorocrotonique est également régénéré par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique.

Le *chloral crotonique*, mis en digestion avec de la poudre de zinc et de l'eau, fournit de l'aldéhyde crotonique monochlorée, ainsi qu'une quantité notable d'aldéhyde crotonique.

Sur l'acrylate d'éthyle,
par MM. Ed. CASPARY et B. TOLLENS (1).

Les auteurs ont réussi à obtenir l'éther acrylique $C^3H^3O^2.C^2H^5$ par l'action du zinc et de l'acide sulfurique sur une solution alcoolique de bibromopropionate d'éthyle $C^3H^3Br^2O^2.C^2H^5$. La réaction terminée, on ajoute de l'eau et l'on distille. Le liquide distillé, privé de la majeure partie de l'alcool qu'il contient, abandonne l'éther acrylique par l'addition du chlorure de sodium. Purifié par lavage et dessiccation, cet éther distille à 100-101°; c'est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, et irritant vivement la peau.

L'acide acrylique bout principalement à 140-145°. A —15° il s'y dépose des tables quadrangulaires, qui n'ont pas pu être séparées du reste du liquide.

Sur les produits de réduction de l'éther silicique,
par M. A. LADENBURG (2).

L'action du zinc-éthyle et du sodium sur l'éther silicoheptylique est très-énergique. Elle donne naissance à un liquide qui, contrairement à ce qu'avait annoncé l'auteur (3), renferme du silicium-éthyle $Si(C^2H^5)^4$ insoluble dans l'acide sulfurique. La densité à 0° du silicium-éthyle est 0,8341 (MM. Friedel et Crafts avaient indiqué 0,7657 à 22°,5).

En même temps, on obtient un produit bouillant à 107° et qui a pour composition SiC^8H^{16}. C'est l'*hydrure silicoheptylique* $Si(C^2H^5)^3H$. Sa formation par l'éther silicoheptylique résulte d'une élimination non-seulement d'eau, mais aussi de C^2H^4, ainsi que l'auteur l'a constaté expérimentalement. L'hydrure de silicoheptyle est insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur rappelle celle des hydrocarbures du pétrole. Densité à 0° = 0,7510. Densité de vapeur observée = 118,5; densité théorique = 116.

Le brome agit avec une grande énergie sur l'hydrure silicoheptylique, qui en nécessite 1 molécule. Il faut opérer dans des appareils bien refroidis. Le produit brut bout entre 159 et 168°, et la portion distillant à 159-163° a pour composition $Si(C^2H^5)^3Br$; il y a donc eu simplement substitution.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 560. — 1872, n° 12.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 565. — 1872, n° 12.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 512.

Le *bromure silicoheptylique* est un liquide jaunâtre, fumant, que l'eau décompose lentement. Ses réactions sont les mêmes que celles du chlorure déjà décrit.

L'hydrure silicoheptylique est attaqué à froid par l'acide nitrique fumant, ce qui le distingue du silicium-éthyle.

L'acide sulfurique fumant l'attaque également avec dégagement d'acide sulfureux; le produit se dissout. Par l'addition d'eau, il se sépare une huile distillant entre 150 et 270°, dont la majeure partie bout à 228-232° et est formée d'oxyde $Si^2(C^2H^5)^6O$. Les portions bouillant à une température plus élevée doivent renfermer de l'oxyde de silicium-diéthyle $Si(C^2H^5)^2O$ résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'oxyde de silicoheptyle.

Quant aux produits distillant au-dessous, il est plus difficile de s'en rendre compte. Ils renferment du triéthyl-silicol qui se produit lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution sulfurique de l'oxyde, comme l'auteur s'en est assuré directement. Cette réaction inverse est analogue à celle qu'éprouve l'éther ordinaire, qui régénère de l'alcool lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique et qu'on distille le produit (renfermant de l'acide éthylsulfurique) avec de l'eau.

Sur l'acide isobutyrique dérivé de l'acide citrabibromopyrotartrique, par **M. Fr. CÉROMONT** (1).

M. Kekulé a obtenu un acide butyrique par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide bromocrotonique dérivé de l'acide citrabibromopyrotartrique. La solubilité et la composition des sels de chaux et d'argent de cet acide indiquent qu'il constitue de l'acide isobutyrique. L'acide bromocrotonique qui lui a donné naissance doit donc avoir l'une des deux formules :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C{=}CHBr \\ | \\ COOH \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH^2Br \\ | \\ C{=}CH^2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

On arrivera peut-être par là à connaître la constitution de l'acide citrique lui-même.

Sur la réduction de l'acide glutanique par l'acide iodhydrique, par **M. W. DITTMAR** (2).

L'acide glutanique, que M. Ritthausen a obtenu par l'action de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 492. — 1872, n° 11.
(2) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. v, p. 338. — 1872, n° 8.

l'acide azoteux sur l'acide glutamique (1), est un des homologues de l'acide malique renfermant C^5. L'auteur a cherché s'il est identique avec un des trois homologues de même ordre qui se rencontrent parmi les acides pyrogénés de l'acide citrique. Il s'est proposé en conséquence de comparer l'acide glutanique et ses sels à l'acide itamalique et aux itamalates. Malheureusement, ni l'acide lui-même ni ses sels ne s'obtiennent cristallisés. Il a alors examiné l'action de l'acide iodhydrique, dans l'espoir d'obtenir un acide bibasique ayant la composition de l'acide pyrotartrique. Un essai quantitatif a montré, d'après la proportion d'iode mise en liberté, qu'il devait en être ainsi.

L'acide glutamique fut préparé par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la conglutine du lupin; il fut transformé en sel de baryum pour le séparer de la leucine et de la tyrosine; puis séparé de l'acide aspartique par cristallisation fractionnée du sel barytique.

La transformation de l'acide glutamique $C^5H^9AzO^4$ en acide glutanique $C^5H^8O^5$ sous l'influence de l'acide azoteux n'a lieu que lentement. Voici la meilleure manière d'opérer. On arrose 15gr d'acide glutamique cristallisé de 20cc d'acide azotique de 1,2 de densité et de 10cc d'eau. On fait passer dans le mélange, refroidi par de l'eau, un courant d'acide azoteux, puis on abandonne le tout pendant 24 heures. Quand il ne se produit plus de mousse par l'agitation, on fait passer un nouveau courant de gaz azoteux, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'après plusieurs jours il reste un fort excès de ce gaz en dissolution. On étend alors d'eau, on sature par du marbre, pour chasser le bioxyde d'azote par l'acide carbonique, et finalement par un lait de chaux. On précipite l'excès de chaux par l'acide carbonique, on concentre la solution et on précipite le glutanate de chaux par l'alcool. Il faut redissoudre plusieurs fois ce sel dans l'eau et le reprécipiter par l'alcool pour le débarrasser de tout l'azotate de chaux qui l'accompagne. Pour préparer l'acide libre, on transforme le sel de calcium en sel de plomb qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré, ou bien on décompose le premier sel par une quantité exacte d'acide oxalique.

L'acide glutanique se distingue de l'acide itamalique en ce qu'il ne distille pas avec l'eau, ce qui a lieu pour ce dernier.

L'acide glutanique fut chauffé à 120° pendant huit heures avec de l'acide iodhydrique concentré. Le produit de la réaction fut alors

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. x, p. 303.

distillé avec de l'eau jusqu'à expulsion de tout l'iode, en opérant la distillation dans un courant d'acide carbonique pour se mettre en même temps à l'abri de l'air. Le produit fut ensuite neutralisé par du carbonate de baryte, et la liqueur filtrée, contenant de l'iodure et du *désoxyglutanate de baryum*, abandonne ce sel à l'état d'un précipité cristallin lorsqu'on ajoute de l'alcool après sa concentration. Ce sel cristallise par le refroidissement de sa solution concentrée en aiguilles limpides renfermant

$$C^5H^6Ba''O^4.5H^2O,$$

et perdant facilement leur eau de cristallisation.

Le *sel de plomb* $C^5H^6Pb''O^4$ est un précipité amorphe blanc.

Le *sel d'argent* $C^5H^6Ag^2O^4$ fournit à froid un précipité volumineux, mais on l'obtient à l'état cristallin en faisant bouillir l'acide libre avec du carbonate d'argent et filtrant bouillant.

Le *sel de calcium* $C^5H^6Ca''O^4 + H^2O$ se dépose par la concentration en lamelles opaques qui ne perdent toute leur eau qu'à 180°.

Le *sel d'ammonium* présente la même particularité que le pyrotartrate, de se transformer en sel acide par l'évaporation. Ce sel acide cristallise en cristaux concentriques et transparents.

L'*acide désoxyglutanique* libre $C^5H^8O^4$ est très-soluble dans l'eau, mais cristallise pourtant bien, et il a une grande tendance à former des cristaux volumineux, ce qui n'a pas lieu pour l'acide pyrotartrique. Ces cristaux ont été mesurés par M. von Rath. Ils appartiennent au système clinorhombique.

Rapport des axes $= 2,6841 : 1 : 2,065$.
Inclinaison des axes $= 96°45'$.

Faces : m, o, p, g^1. Angles : g^1:m = 110°34'; p:m = 92°22'; o:p = 103°32'.

L'acide désoxyglutanique, comme l'acide pyrotartrique, est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 97° dans des tubes capillaires. Chauffé plus fort, il commence à bouillir à 238°, mais en se décomposant, probablement en eau et anhydride ; dans tous les cas, il n'y a pas formation d'acide carbonique.

De l'examen des désoxyglutanates, il résulte que l'acide désoxyglutanique est isomérique et non identique avec l'acide pyrotartrique.

Sur le pouvoir rotatoire des acides glutanique et malique, par M. H. RITTHAUSEN (1).

Ces deux acides, dérivés des acides glutamique et aspartique par l'action de l'acide azoteux, sont *lévogyres*.

L'acide glutanique $C^5H^8O^5$ donna, pour une colonne de 200^{mm} d'une solution renfermant 18,81 °/₀ d'acide (densité à 25° =1,074), une déviation de —3°,7. Le pouvoir rotatoire spécifique qu'on déduit d'après la formule de Biot est de —9°,15.

Pour l'acide malique, l'auteur est arrivé de même au pouvoir spécifique —4°,74. (M. Pasteur avait trouvé —5°,0 pour l'acide malique actif.)

Les acides glutamique et aspartique qui avaient servi à préparer les acides précédents avaient un pouvoir rotatoire égal à +34°,7 et +25°,16.

Oxydation de la conglutine par le permanganate de potasse, par M. R. POTT (2).

Outre l'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et l'acide carbonique, l'auteur a trouvé parmi les produits d'oxydation de la conglutine :

1° Une substance analogue à la caséine, en partie soluble dans l'eau et dans l'alcool faible, soluble dans l'acide acétique et dans la potasse; insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. L'acide chlorhydrique ne le dissout qu'en partie, avec une coloration brune. Sa solution acétique n'est pas précipitée par le cyanure jaune, ne donne rien par le réactif de Millon, mais produit une solution violette par le sulfate de cuivre et la potasse.

2° Des acides gras volatils, principalement de l'acide butyrique.

3° Un acide azoté, dont le sel barytique renferme 33 à 40 °/₀ de baryum et dont la composition varie avec le degré d'oxydation.

4° Des produits azotés sirupeux, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ces produits, soumis à la dessiccation, fournissent un sublimé cristallin d'acide benzoïque.

Recherches sur les produits de condensation du valéral, par M. A. BORODINE (3).

L'auteur a montré en 1864 que le valéral, traité par le sodium,

(1) *Journal für praktische Chemie.* Nouvelle série, t. v, p. 354. — 1872, n° 8.
(2) *Journal für prakticshe Chemie.* Nouvelle série, t. v, p. 355. — 1872, n° 8.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 480. — 1872, n° 10.

ne donne pas de valéral-sodium, mais de l'acide valérianique, de l'alcool amylique, un nouvel alcool $C^{10}H^{22}O$ et un produit de condensation $C^{10}H^{18}O$. Enfin des recherches postérieures ont encore fait reconnaître dans ces produits un acide $C^{10}H^{18}O^{2}$ et un produit de condensation $C^{20}H^{38}O^{3}$. Si la réaction n'est pas poussée jusqu'au bout, il se forme d'autres produits intermédiaires.

Dans la première phase de la réaction, il ne se forme qu'un produit de condensation, et il se sépare de l'hydrate de sodium, dont l'action s'ajoute alors à celle de l'hydrogène naissant. Les produits intermédiaires sont :

1° Un polymère du valéral n($C^{5}H^{10}O$) qui est un liquide épais, plus léger que l'eau et ne se combinant pas aux sulfites. On l'obtient également par l'action de la potasse. La distillation le dédouble en donnant du valéral.

2° Un produit de condensation $C^{20}H^{38}O^{3}$: liquide oléagineux distillant de 260 à 290°; densité = 0,895 à 0,900. Les alcalis le transforment en acide valérianique, alcool amylique et valéral. Il ne se combine pas aux bisulfites. Il résulte d'une polymérisation, avec élimination d'eau.

3° Le produit de condensation $C^{10}H^{18}O$, également découvert par M. Riban et M. Kekulé. C'est un liquide à odeur aromatique, bouillant à 195° et se combinant aux bisulfites. Densité = 0,862 à 0° et 0,848 à 20°. Il donne, par oxydation, de l'acide isocaprique $C^{10}H^{18}O^{2}$.

L'alcool amylique et l'acide valérianique résultent de l'action de la soude. L'alcool $C^{10}H^{22}O$ dérive de l'aldéhyde $C^{10}H^{18}O$ par fixation d'hydrogène.

Enfin il se forme un produit à point d'ébullition élevé, résultant d'une condensation de cette aldéhyde. Tous ces produits se forment aussi, aux dépens du valéral, par l'action d'une température élevée ainsi que par celle des alcalis, du chlorure de zinc, de l'acide chlorhydrique, etc.

L'œnanthol fournit des produits analogues par l'action de la potasse à froid. Un des polymères est oléagineux, l'autre cristallin. L'un et l'autre donnent de l'aldéhyde œnanthylique et des produits de condensation par la distillation.

Enfin l'auteur a obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde ordinaire un produit de condensation ayant beaucoup d'analogie avec celui décrit par M. Wurtz. Mais tandis que ce dernier produit se dédouble en eau et aldéhyde crotonique par la distillation, celui de l'auteur fournit principalement de l'aldéhyde.

Sur l'action combinée de la chaleur et de la pression sur les paraffines, par MM. T. E. THORPE et YOUNG (1).

La transformation de la paraffine en hydrocarbures liquides, sous l'influence de la chaleur (2), peut facilement s'effectuer sur quelques grammes de paraffine, en distillant celle-ci une douzaine de fois dans un tube à combustion en V, fermé aux deux bouts. On chauffe l'une des branches de ce tube, et quand tout a distillé dans la seconde branche, c'est celle-ci que l'on chauffe. Ce ne sont que les paraffines solides, à point d'ébullition élevé, qui éprouvent cette transformation. Un mélange de paraffines et d'oléfines, bouillant à 255°, n'a subi ainsi aucune altération.

Les auteurs ont opéré sur une paraffine fusible à 46°, de 0,906 de densité et renfermant 85,14 °/₀ de carbone et 14,81 d'hydrogène. $3^{kil},5$ de cette paraffine ont fourni environ 4 litres d'hydrocarbures liquides se partageant ainsi :

Bouillant au-dessous de 100°	$0^{lit},3$
» de 100 à 200°	1,0
» de 200 à 300°	2,7

Il y avait une certaine quantité d'un résidu solide, cristallisable dans l'éther et fusible à 41°,5, appartenant, d'après l'action du brome, aux hydrocarbures C^nH^{2n+2} et se dédoublant sous l'influence de la chaleur en hydrocarbures liquides :

$$C^nH^{2n+2} \quad \text{et} \quad C^nH^{2n}.$$

Les hydrocarbures liquides précédents furent partagés par la distillation fractionnée en 12 portions, de 35 à 37°, de 65 à 70°, de 94 à 97°, de 122 à 125°, de 145 à 148°, de 170 à 172°, de 193 à 195°, de 212 à 215°, de 230 à 235°, de 252 à 255°, de 273 à 276° et de 290 à 295°.

L'action du brome a fait voir que tous ces hydrocarbures sont des mélanges d'hydrures saturés et d'homologues de l'éthylène. Ainsi les portions de 65 à 70° étaient un mélange de parties égales d'hexylène et d'hexane; celles de 94 à 97°, un mélange d'heptylène et d'heptane. Dans les portions au-dessus de 200°, les hydrures C^nH^{2n+2} dominent de beaucoup.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 556. — 1872, n° 12.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 235. — 1871.

Après l'action du brome, les auteurs ont isolé les hydrocarbures suivants :

	Point d'ébullition.		Densité.
Pentane	35- 37°		
Hexane.....	67- 68°	....	0,6631 à 18°
Heptane	97- 99°	....	0,6913 à 18°,5
Octane	122-125°	....	0,7165 à 15°,6
Nonane.....	147-148°	....	0,7279 à 13°,5.

Les auteurs ont préparé différents dérivés chlorés et bromés des hydrocarbures C^nH^{2n}. Ils terminent par quelques considérations sur cette décomposition des paraffines.

De quelques composés de la paraffine, par MM. P. CHAMPION et H. PELLET (1).

L'acide nitrosulfurique transforme la paraffine, vers 90°, en un liquide huileux, renfermant de l'azote et de l'oxygène. L'action est complète après soixante heures; il faut ajouter chaque jour de nouvel acide azotique. Il se dégage des vapeurs nitreuses. Le produit, lavé à l'eau et séché sur du chlorure de calcium, s'épaissit à —10°; sa densité à 15° = 1,14. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, l'alcool amylique et l'alcool méthylique. Il se dissout dans les alcalis et possède une réaction acide. Les auteurs le désignent sous le nom d'*acide paraffinique*. Sa composition est exprimée par la formule $C^{26}H^{26}AzO^{10}$ (en équivalents) (2).

Le *sel de sodium* est soluble, amorphe et jaune. Il est précipité par les sels de baryte, d'argent, etc.

L'*éther* $C^{26}H^{25}(C^4H^5)AzO^{10}$, obtenu en saturant d'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide paraffinique, est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il cristallise à la longue comme la paraffine.

Les *éthers méthylique* et *amylique* ressemblent au précédent.

Indépendamment de l'acide paraffinique, il se forme un corps solide blanc $C^{52}H^{52}AzO^{30}$ soluble dans l'eau.

Si l'on prolonge pendant dix jours l'action de l'acide nitrosulfurique, on obtient un composé $C^{22}H^{22}AzO^{12}$.

La paraffine en couches minces absorbe le chlore au soleil, avec production d'acide chlorhydrique et dégagement de chaleur.

On obtient un corps blanc, renfermant 7 à 8 % de chlore et cor-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1576.

(2) Il est probable que ce produit ainsi que les suivants ne constituent que des mélanges complexes, comme la paraffine elle-même. (*Rédaction*.)

respondant à la paraffine ($C^{60}H^{60}$) monochlorée. En continuant l'action du chlore, on obtient une série de produits liquides. L'un de ces produits renfermait 58 % de chlore. Le chlore n'est plus alors absorbé que si l'on chauffe.

Le brome, en agissant à 105-110° sur la paraffine, donne des produits analogues. L'iode ne l'attaque que difficilement à 200°.

Recherches sur le perchlorophénol, par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

Le pentachlorophénol a été obtenu en premier lieu par Erdmann, en partant de l'isatine, puis par Laurent en chlorurant le trichlorophénol, enfin par M. Schützenberger, par l'action du chlore sur le phénol en présence de l'iode. Pour l'obtenir, les auteurs ont fait agir le chlore, au bain d'eau salée, sur un mélange de 3 parties de phénol et de 1 partie de trichlorure d'antimoine. Le produit de la réaction forme une masse brune, en partie cristalline. Ce produit brut fut porté à l'ébullition avec de la soude, et le liquide décanté fut ensuite sursaturé à chaud par de l'acide chlorhydrique.

Le perchlorophénol se sépare sous la forme d'une masse dense et foncée, facile à débarrasser de son eau mère; si on le sépare à froid, il est spongieux et difficile à purifier. Il distille, avec la vapeur d'eau surchauffée à 180 ou 200°, et se concrète en partie en aiguilles cristallines. Le produit ainsi purifié est blanc, ou à peine jaunâtre. Il cristallise dans la ligroïne bouillante en longues aiguilles incolores et très-brillantes. Sa composition répond à la formule $C^6Cl^5.OH$.

Le perchlorophénol est inodore à la température ordinaire; chauffé, il provoque la toux; sa poussière est sternutatoire. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, la benzine moins bien et la ligroïne fort peu. Ses solutions sont acides. Il fond à 186-187° et se sublime en longues aiguilles blanches. Porté à l'ébullition, il se décompose. Les alcalis le dissolvent; ces solutions, étendues d'eau, sont décomposées par l'acide carbonique.

Le *perchlorophénate de potassium* $C^6Cl^5.OK$ cristallise en longues aiguilles blanches de sa solution éthéro-alcoolique. Il se dépose de sa solution dans la potasse concentrée en faisceaux adamantins. Il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

Le *sel de sodium* $C^6Cl^5.NaO$ ressemble au sel potassique.

Le *perchlorophénate d'ammonium* cristallise dans l'ammoniaque

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 458. — 1872, n° 10.

bouillante en longues aiguilles flexibles, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool. Il se précipite par l'addition de perchlorophénates à une solution de sel ammoniac.

L'amalgame de sodium, en présence de l'eau, n'agit que lentement sur le perchlorophénol en donnant, au bout de quelques semaines, du phénol monochloré.

On n'a pas obtenu d'acide sulfoconjugué : l'acide sulfurique concentré décompose le perchlorophénol.

L'acide nitrique concentré le transforme, déjà à froid, en perchloroquinone. La solution nitrique, d'un rouge de sang, donne par l'addition d'eau un abondant précipité jaune, qu'on lave à l'eau et à l'alcool froid et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant. A chaud, l'acide nitrique fournit, en outre, de la chloropicrine.

Traité par du perchlorure de phosphore, le pentachlorophénol fournit de la benzine hexachlorée.

Le perchlorophénate de potassium, soumis à l'action de la chaleur, perd du chlore et émet des vapeurs rougeâtres et un sublimé floconneux, formé de longues aiguilles blanches. Le produit distillé, lavé à l'alcool, cristallise dans la nitrobenzine bouillante en lamelles, qu'on purifie par cristallisation dans l'essence de térébenthine bouillante. Ce composé représente un *oxyde de phénylène perchloré* C^6Cl^4O, formé en vertu de l'équation

$$C^6Cl^5OK = KCl + C^6Cl^4O;$$

seulement il est probable, en raison de son point d'ébullition élevé, qu'il constitue un produit de condensation

$$O\langle {C^6Cl^4 \atop C^6Cl^4} \rangle O.$$

La densité de vapeur n'a pas pu en être déterminée.

L'oxyde de phénylène perchloré est à peine soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, etc., mais il se dissout bien dans la nitrobenzine bouillante et un peu dans l'essence de térébenthine. Il cristallise en larges aiguilles fusibles à 320° et sublimables; il bout bien au delà de 350°. L'amalgame de sodium ne l'attaque pas, pas plus que le perchlorure de phosphore, même vers 250°. L'acide nitrique bouillant l'attaque lentement.

Le perchlorophénol se décompose par une ébullition prolongée, comme son sel potassique, en donnant de l'acide chlorhydrique et l'oxyde de phénylène perchloré précédent. Le rendement de ce dernier est de 60 p. 100.

Les alcalis caustiques n'agissent que lentement à 200° sur le perchlorophénol. A 240°, il se forme des substances ulmiques exemptes de chlore, insolubles dans l'eau et dans les alcalis. La solution alcaline renferme de l'acide oxalique.

L'*acide chloranilique*, fondu avec de la potasse, fournit de l'acide oxalique, du chlorure de calcium et du produit non attaqué. L'action de l'acétate de potasse ou de l'eau seule conduit à un résultat analogue; c'est-à-dire que le noyau aromatique est complétement détruit.

Le chloranilate de potassium, chauffé seul à 200 ou 250°, détone en produisant une flamme rougeâtre, des flocons de charbon et de l'acide carbonique. Sa décomposition, dans ces diverses circonstances, peut s'exprimer par l'équation

$$C^6Cl^2K^2O^4 = 2KCl + 2CO^2 + 4C.$$

Sur les dérivés nitrés de l'acide dibromophénolsulfureux, sur l'acide bromophénoldisulfureux et sur la formation des acides nitrophénolsulfureux substitués, par **M. AMSTRONG** (1).

Le dibromophénolsulfite de potassium s'obtient aisément en traitant par une quantité convenable de brome le phénolsulfite de potassium. Si l'on soumet ce sel bibromé à l'action de l'acide nitrique de 1,36 de densité, on obtient comme produit principal de l'α-bibromonitrophénol fusible à 132°, mais en se décomposant; puis, mais seulement en petite quantité, le sel potassique de l'*acide* α-bromonitrophénolsulfureux, et enfin, un dibromonitrophénol isomérique, fusible à 117°,5, résultant évidemment d'un mélange d'acide dibromophénolmétasulfureux.

Le dibromonitrophénol, fusible à 132°, paraît identique avec celui que Brunck a obtenu par l'action du brome sur l'orthonitrophénol, quoiqu'il ne fonde qu'à 141°. Si dans l'action de l'acide nitrique on laisse le mélange s'échauffer, on n'obtient que le bromodinitrophénol, fusible à 117°, identique avec celui de Laurent et qui, d'après ce dernier, fond déjà à 110°.

M. Petersen avait cru observer certaine régularité dans les différences de points de fusion des nitrophénols bromés et des nitrophénols chlorés correspondants, et il avait admis d'après cela que le dinitrochlorophénol fond à 114°. Or, d'après l'auteur, ce composé

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 284. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 538. — 1872, n° 11.

fond à 110-111°; tandis que le dinitrobromophénol, qui d'après Laurent fondait à 110°, ne fond qu'à 117°. La différence régulière de 3 à 4° observée par Peterson dans les points de fusion n'existe donc pas. On a en effet :

	Point de fusion.	Diff.		Point de fusion.	Diff.
Bromorthonitrophénol..	102°	—7°	Dibromonitrophénol-β..	117°,5	—4°
Chlororthonitrophénol..	109°		Dichloronitrophénol-β..	121°,5	
Dibromorthonitrophénol	132°	+7°	Bromodinitrophénol ...	117°	+6°,5
Dichlororthonitrophénol	125°		Chlorodinitrophénol ...	110°,5	
Bromonitrophénol-β ...	88°	+1°,5	Dinitrobromophénol-β..	78°	—2°,5
Chloronitrophénol-β....	86°,5		Dinitrochlorophénol-β..	80°,5	

Le *bromophénoldisulfite de potassium* a été obtenu par l'action du brome sur le phénoldisulfite. Traité à froid par l'acide nitrique, il donne le sel potassique de l'acide bromonitrophénolsulfureux

$$C^6H^2BrAzO^2OH(SO^3H)$$

et, par une action plus avancée, le bromodinitrophénol fondant à 117°. L'acide nitrique concentré fournit de l'acide picrique.

L'auteur décrit finalement l'action du chlore, du brome et de l'iode sur une solution alcoolique d'acide nitrophénolsulfureux. Dans ce cas, il se forme des dérivés monosubstitués correspondants, tandis qu'en solution aqueuse on obtient les dérivés bisubstitués.

Sur les acides uramidodracylique et carboxamidodracylique,
par **M. P. GRIESS** (1).

L'*acide uramidodracylique*

$$C^8H^8Az^2O^3 = C^7H^4\left(\begin{matrix}CO\\H^3\end{matrix}\Big\} Az^2\right)'O^2$$

s'obtient en même temps que l'acide carboxamidodracylique par l'action de l'urée sur l'acide amidodracylique, de même que l'acide uramidobenzoïque se forme par l'action de l'urée sur l'acide amidobenzoïque. Il cristallise en lamelles anhydres, allongées et brillantes, peu solubles dans l'eau bouillante, plus dans l'alcool bouillant, à peu près insolubles dans l'éther. Son *sel de baryum*

$$(C^8H^7Az^2O^3)^2Ba$$

est en petites lamelles insolubles dans l'eau froide. Le *sel d'argent* est un précipité cristallin blanc.

Cette modification ne s'obtient que lorsqu'on opère sur de petites

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouv. série, t. V, p. 369. — 1872, n° 8.

quantités. Si l'on opère sur 3^{gr} d'acide amidodracylique ou plus, on en obtient une autre modification cristallisée en petites sphères, ayant sous le microscope l'apparence de la levûre. Les produits de transformation de ces deux modifications sont les mêmes. On obtient également la seconde par l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate amidodracylique.

L'*acide carboxamidodracylique*

$$C^{15}H^{12}Az^2O^5 = \begin{matrix} C^7H^5H \\ (CO) \\ C^7H^5H \end{matrix} \begin{matrix} \}AzO^2 \\ \\ \}AzO^2 \end{matrix}$$

ressemble beaucoup à son isomère, l'acide carboxamidobenzoïque. Il est en petites aiguilles à peu près insolubles dans tous les dissolvants neutres. Son *sel de baryum* se dépose en petits grains cristallins blancs, anhydres. Le *sel d'argent* forme un précipité amorphe blanc.

L'auteur a aussi obtenu un acide uramidé par l'action de l'urée sur l'acide anthranilique

$$C^7H^7AzO^2 + COH^4Az^2 = C^8H^8Az^2O^3 + AzH^3 + H^2O.$$

Le composé $C^8H^6Az^2O^2$ paraît identique avec celui qu'on obtient par l'action du cyanogène sur une solution alcoolique d'éther anthranilique. L'auteur a aussi tenté l'action du cyanate de potassium sur l'acide anthranilique, et il a obtenu ainsi un acide cristallisé en petites aiguilles qui paraît être l'acide uramidé de l'acide anthranilique.

Synthèse de la diphénylacétone (benzophénone), par MM. KOLLARITZ et V. MERZ (1).

On a scellé dans des tubes, et chauffé pendant 3 à 4 heures à 180-200°, un mélange d'acide benzoïque (5 part.), de benzine (6 part.) et d'anhydride phosphorique (8 part.). Le produit de la réaction (il n'y a pas de dégagement de gaz) laissa séparer à la chaleur du bain-marie une huile à odeur de géranium. Cette huile, lavée et épuisée par de la ligroïne, a été agitée avec de la potasse pour la priver entièrement d'acide benzoïque, puis soumise à la distillation fractionnée.

Il passa d'abord un peu de ligroïne, puis, vers 300°, une petite

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t v, p. 447. — 1872, n° 10.

quantité d'une huile jaunâtre. Le résidu, qui se concrète par le refroidissement, ne bout qu'à une température très-élevée.

L'huile distillée possède les propriétés de la diphénylacétone impure. Elle se prend à la longue en belles aiguilles. Elle fut purifiée par dissolution dans la ligroïne, qui l'abandonne en beaux prismes volumineux et limpides, tout à fait semblables à ceux de la diphénylacétone préparée par le benzoate de calcium, fondant à 48-49° et bouillant à 300°.

La benzine se comporte donc dans ce cas comme un alcool :

$$C^6H^5.H + C^6H^5.COOH = C^6H^5.CO.C^6H^5 + H^2O.$$

On a obtenu, avec 20gr d'acide benzoïque et 25gr de benzine, 15gr de diphénylacétone.

Il faut éviter l'emploi d'un excès d'anhydride phosphorique qui donnerait lieu à des produits de condensation.

Sur la sapanine, par **M. J. SCHREDER** (1).

L'extrait de sapin fournit ordinairement de la résorcine et de la pyrocatéchine lorsqu'on le traite par la potasse en fusion. Mais on obtient en outre un autre principe, non encore décrit, que l'auteur nomme *sapanine*.

1 kilogr. d'extrait pulvérisé fut chauffé avec 3 kilogr. de soude et un peu d'eau, dans une marmite en fer, jusqu'à ce qu'il ne se produisît plus de mousse et qu'un excès de la matière se fût dissous dans l'eau avec une coloration jaune foncé. On dissout le tout dans l'eau, on acidule d'acide sulfurique et on agite avec de l'éther. L'éther laisse ensuite par l'évaporation un sirop brunâtre cristallisant après quelques jours. Les cristaux qui se séparent ainsi constituent la sapanine. Les eaux mères retiennent la résorcine et la pyrocatéchine.

On lave la sapanine à l'eau froide, qui n'en dissout que peu, et on la fait recristalliser dans l'eau bouillante. Elle se dépose en lamelles miroitantes et rougeâtres, qui remplissent tout le liquide. Pour l'obtenir tout à fait blanche, il faut la traiter par un peu de zinc et d'acide sulfurique, car le noir animal ne la décolore pas.

La sapanine se colore peu à peu ; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, insoluble dans le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Sa solution est colorée en rouge cerise

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 572. — 1872, n° 12.

foncé par le chlorure ferrique, et en vert d'herbe passant facilement au brun par le chlorure de chaux. Le brome est aussi un bon réactif pour la sapanine. La solution, d'abord rouge-brun, devient presque noire et laisse déposer des flocons résineux. L'acétate de plomb y produit un précipité jaunâtre très-altérable. Elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling.

La sapanine a une saveur légèrement amère. Chauffée, elle devient matte en perdant de l'eau de cristallisation, puis se charbonne en brûlant avec une flamme éclairante. Elle perd 14,17 °/₀ d'eau à 100°. La composition de ses cristaux est

$$C^{12}H^{10}O^{4}+2H^{2}O.$$

Elle ne forme pas de combinaisons et ne produit pas de dédoublement caractéristique. Elle peut être distillée sans altération. L'acide nitrique la transforme en acide styphnique. La potasse en fusion ne l'altère pas, non plus que l'hydrogène naissant.

Le chlorure d'acétyle l'attaque énergiquement, et l'on obtient, après avoir chassé l'excès de chlorure, un sirop fluorescent vert qui cristallise après quelques heures, surtout par l'addition d'un peu d'alcool. Cependant, l'*acétyle-sapanine* cristallise dans l'alcool en petits prismes brillants et incolores, à peine solubles dans l'eau. Sa solution alcoolique ne donne plus les réactions colorées de la sapanine. La composition du dérivé acétylique se rapproche le plus de la formule

$$C^{12}H^{6}(C^{2}H^{3}O^{2})^{4}O^{4},$$

qui semble démontrer l'exactitude de la formule de la sapanine

$$C^{12}H^{10}O^{4}=C^{12}H^{6}(HO)^{4}.$$

La transformation de la sapanine en acide styphnique (trinitrorésorcine) montre ses relations avec la résorcine :

$$2(C^{6}H^{6}O^{2})-H^{2}=C^{12}H^{10}O^{4}.$$

Peut-être pourra-t-on l'obtenir par l'action du sodium sur la bromorésorcine.

Sur une nouvelle combinaison phosphoplatinique dérivée de la toluidine, par **M. G. SAILLARD** (1).

Le chlorure phosphoplatineux $PCl^{3}PtCl^{2}$ découvert par M. Schützenberger donne par l'action de l'alcool un éther bien cristallisé

1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1526.

$P(EtO)^3PtCl^2$. Traité par l'ammoniaque, cet éther fournit les deux dérivés

$$(P(EtO)^3AzH^3Pt)''Cl^2$$

et

$$(P(EtO)^3AzH^3PtH^4)Az^22ClH.$$

Il était intéressant d'étudier l'action des ammoniaques composées sur le même éther.

L'auteur a chauffé une solution alcoolique de cet éther avec de la toluidine cristallisée. Par le refroidissement du liquide concentré, on obtient un abondant dépôt cristallin qu'on lave à l'éther froid pour enlever l'excès de toluidine, et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Le nouveau produit forme des aiguilles prismatiques incolores, très-peu solubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool. Séché à 100°, il a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$[P(EtO)^3C^7H^9AzPt]''Cl^2.$$

Traité par la potasse alcoolique, il donne du chlorure de potassium et un nouveau produit incolore, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et cristallisable en fines aiguilles soyeuses, renfermant

$$[P(EtO)^3C^7H^9AzPt]''(OH)^2.$$

Recherches sur la cholestérine, par **M. W. LŒBISCH** (1).

La cholestérine s'oxyde sous l'influence de l'acide chromique en donnant un acide voisin, par sa composition, des acides de la bile. On fait bouillir pendant 12 heures 50^{gr} de cholestérine avec 5^{gr} de bichromate, 10^{gr} d'acide sulfurique et 20^{gr} d'eau. On sépare les grumeaux qui se sont formés et on les traite de nouveau de la même manière. La matière ainsi obtenue retient énergiquement de l'oxyde de chrome; on l'en débarrasse en la chauffant à 100° avec de l'acide chlorhydrique concentré et la lavant à l'eau. On la dissout alors dans l'ammoniaque et on la reprécipite par un acide; elle se dépose en flocons gélatineux incolores. Elle est soluble dans l'éther et reste, après évaporation complète au bain-marie, sous la forme d'une masse gommeuse donnant une poudre blanche très-électrique. Elle possède un caractère acide faible que n'ont pas les autres produits d'oxydation de la cholestérine. Cet acide se dissout dans une grande quantité d'eau chaude; il est très-soluble dans l'éther, l'al-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 510. — 1872, n° 11.

cool, l'acide acétique chaud. La solution aqueuse mousse comme une solution de saponine; l'addition d'une goutte d'un acide minéral le reprécipite. Sa saveur est douceâtre et amère. Séché à 120°, il a pour composition $C^{24}H^{40}O^{6}$. Ses sels sont des précipités amorphes, un peu solubles dans l'eau qui paraît les décomposer à la longue.

Les sels de baryum $C^{24}H^{38}BaO^{6}$, de calcium $C^{24}H^{38}CaO^{6}$ et d'argent $C^{24}H^{38}Ag^{2}O^{6}$ ont été obtenus en précipitant par les sels de ces métaux la solution ammoniacale de l'acide. Ce sont des précipités volumineux donnant par là dessiccation une poudre crayeuse.

Le nouvel acide renferme 1 atome d'oxygène de plus que l'acide cholalique. L'amalgame de sodium ne l'attaque pas, il détruit seulement les matières étrangères si l'acide n'est pas pur. La potasse en fusion en dégage des gaz combustibles et fournit des acides gras inférieurs. C'est aussi ce que fait l'acide cholalique, d'après M. Hlasiwetz.

Dans la préparation de cet acide, le liquide distillé renferme un mélange d'acides acétique, propionique et butyrique.

On est généralement d'accord pour envisager la cholestérine $C^{26}H^{44}O$ comme un alcool. L'auteur en a préparé le dérivé acétique $C^{26}H^{43}(C^{2}H^{3}O)O$ par l'action du chlorure d'acétyle. L'*acétate de cholestéryle* cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles incolores fusibles à 92°.

La *cholestérylamine* a été obtenue par l'action de l'ammoniaque alcoolique, en vase clos, sur le chlorure $C^{26}H^{43}Cl$, préparé d'après Planer par l'action du pentachlorure de phosphore sur la cholestérine. Cette amine cristallise facilement dans l'alcool en lamelles irisées, fusibles à 104°. Elle renferme $C^{26}H^{43}.AzH^{2}$.

Action de l'acide phosphorique sur la morphine, par M. C. R. A. WRIGHT (1).

La réaction est la même que pour la codéine; seulement les dérivés polymériques de la morphine se transforment en *apo*-dérivés par élimination d'eau. Le mélange des bases dérivées peut être précipité de la solution acide par le carbonate de soude et séparé ainsi de la morphine inaltérée. Le précipité renferme une petite quantité d'une substance soluble dans l'éther, qui paraît être de l'apomorphine. La partie insoluble dans l'éther, redissoute dans

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 284.

l'acide chlorhydrique, puis reprécipitée par le carbonate de soude, fournit la diapotétramorphine

$$C^{136}H^{148}Az^{8}O^{22},$$

qui s'oxyde facilement à l'air. La solution de ce corps dans l'acide chlorhydrique laisse par l'évaporation un sirop soluble dans l'eau, d'où l'acide chlorhydrique concentré sépare le chlorhydrate d'une nouvelle base se distinguant de la chlorotétramorphine par H^4O^4 en moins; ce chlorhydrate renferme

$$C^{136}H^{146}Cl^{8}Az^{8}O^{20}, 8HCl.$$

On obtient une combinaison iodée correspondante lorsqu'on traite la diapotétramorphine par l'acide iodhydrique en présence du phosphore. La diapotétramorphine paraît être un vomitif aussi violent que l'apomorphine.

Sur la quinoline et la leucoline, par M. Greville WILLIAMS (1).

M. Ballo a annoncé récemment avoir obtenu un précipité abondant par l'addition de chromate de potassium au sulfate de leucoline et, par l'action de l'iodure d'amyle, une matière colorante bleue qu'il a regardée comme identique avec le bleu de quinoline. L'auteur a constaté par contre que le chromate de quinoline forme un sel cristallisé d'une grande beauté, tandis que la leucoline ne fournit qu'un précipité oléagineux jaune et qu'elle ne donne par l'iodure d'amyle qu'une coloration d'un rouge pâle, ne ressemblant en rien au bleu de quinoline. Il est probable que M. Ballo avait opéré sur de la leucoline impure.

M. Dewar a obtenu, par l'oxydation de la quinoline, deux nouveaux acides cristallisés. L'un est l'*acide monocarboquinolique* $C^2H^6Az.CO^2H$, dont le sel potassique, chauffé avec de la chaux, fournit du pyrrol et autres bases.

Sur quelques nouveaux dérivés de l'albumine, par M. O. LOEW (2).

L'auteur a décrit antérieurement (3) un dérivé de l'albumine

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 284.
(2) *Journal für praktische Chemie*. Nouv. sér., t. v, p. 433. — 1872, n° 10.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 170.

renfermant à la fois le radical AzO^2 et le radical SO^3H. Il a pu obtenir depuis un dérivé simplement nitré, la *trinitralbumine* $C^{72}H^{105}(AzO^2)^3Az^{18}SO^{22}$.

Si l'on broie dans un mortier maintenu froid de l'albumine bien desséchée avec 14 à 16 fois son poids d'acide nitrique froid et exempt d'*acide nitreux*, et qu'on traite après un quart d'heure par l'eau, on obtient un corps insoluble jaune qui constitue le composé en question.

La trinitralbumine est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Chauffée, elle se charbonne. Les alcalis la dissolvent avec une coloration orange et l'abandonnent en flocons jaunes par la neutralisation. L'acide chlorhydrique la dissout ; cette solution peut être bouillie ; elle n'est pas coagulée par l'alcool, mais par l'eau (1).

L'acide sulfurique la dissout également, et le corps qui se précipite par l'addition d'eau à la solution est plus riche en soufre.

Traitée en solution ammoniacale par l'hydrogène sulfuré, puis précipitée par un acide, elle fournit des flocons solubles dans l'eau, insolubles dans les acides, et constitue sans doute de la triamido-albumine.

Si l'on ajoute de l'alcool à la solution de la trinitralbumine dans l'eau de chaux, on précipite des flocons rouges d'un sel calcique insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau de chaux. Cette solution calcique donne des précipités floconneux avec les sels métalliques.

Le précipité plombique renferme 31 °/₀ de plomb (environ $4Pb''$).

Si, au lieu de précipiter par l'eau la masse gélatineuse résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'albumine, on l'abandonne à elle-même pendant une heure, elle entre en dissolution et il ne se dégage que peu de vapeurs nitreuses si la température ne dépasse pas 10°. En ajoutant ensuite de l'eau, il se précipite de l'*oxytrinitralbumine* à l'état d'une poudre jaune foncé, insipide, soluble dans l'eau de chaux, d'où l'alcool précipite une combinaison qui renferme 5,64 °/₀ de calcium.

La nouvelle combinaison ne renferme que 19 at. d'azote au lieu de 21 pour 72 de carbone ; il est donc probable que deux groupes amides du groupement albuminique ont été remplacés par 2 hydroxyles. De plus, il ne donne plus de sulfure de potassium par l'action de la potasse, de sorte qu'il est probable que le groupe hydrosulfuryle

(1) Un fait analogue s'observe avec l'albumine elle-même.

HS s'est transformé en sulfoxyle SO^3H. L'auteur représente ce corps par la formule

$$C^{72}\begin{matrix}H^{100}\\(AzO^2)^3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Az^{16}\\(OH)^2\end{matrix}\right\}SO^2.OH\{O^{27}.$$

Les analyses s'accordent bien avec cette formule.

De l'action de l'oxygène sur certaines infusions végétales, par M. l'abbé LABORDE (1).

On perce dans un ballon en verre deux ouvertures et on soude dans ces ouvertures un fil de platine; on remplit ce vase, aux deux tiers, avec une décoction de plantes, et, après avoir maintenu pendant quelque temps ce liquide à l'ébullition, on ferme le ballon à la lampe.

Le liquide se conserve inaltéré, tandis que des moisissures paraissent bientôt dans une autre portion de ce même liquide, laissée à l'air libre.

Alors on met les fils de platine en rapport avec une pile, et on fait naître dans l'intérieur du ballon 2 centimètres cubes d'oxygène environ.

Le liquide étant resté intact, on a produit cinq jours après une dose égale d'oxygène dans le ballon, et on a recommencé tous les cinq jours pendant un mois. Aucun changement ne s'étant manifesté, on a brisé le tube : au bout de dix jours des moisissures ont apparu dans le liquide.

Ainsi l'oxygène est inhabile à produire la fermentation. On remarquera que l'oxygène contenait de l'ozone au moment de sa formation.

CHIMIE ANIMALE.

Sur les deux alcaloïdes de la vératrine, par M. WOOD (2).

L'auteur a étudié l'action des deux alcaloïdes renfermés avec une résine dans la vératrine, et découvertes par Budlock, de Philadelphie. Il a trouvé que la *viridine*, soluble dans l'éther, n'est ni vomitive, ni purgative, mais sédative; que la *vératroïdine*, insolu-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1201.
(2) *Archives méd. belges*, avril 1872.

ble dans l'éther, est un vomitif irritant et un purgatif faible; enfin que la résine n'a aucune propriété thérapeutique. La *viridine* a donc seule la propriété réfrigérante que l'on demande à la vératrine et n'en a pas les inconvénients.

Recherches sur l'action physiologique des principes de l'opium, par M. BOUCHUT (1).

De l'ensemble de faits observés sur des enfants de trois à treize ans et sur quelques sujets plus avancés en âge, il résulte :

1° Que les alcaloïdes tirés de l'opium, administrés par l'estomac ou par le tissus cellulaire, se divisent en deux groupes, l'un comprenant les alcaloïdes doués de propriétés soporifiques, et l'autre les alcaloïdes qui sont inertes;

2° Que ceux qui font dormir ont une action différemment énergique;

3° Que, aux doses assez fortes où il est possible de les administrer, il n'y en a pas qui aient d'action convulsivante;

4° Que ceux qui font le mieux dormir sont ceux qui sont toxiques lorsqu'on les emploie à des doses trop considérables;

5° Que la morphine et les sels de morphine sont les préparations les plus actives de l'opium;

6° Que la codéine vient après la morphine pour les propriétés dormitives et anesthésiques;

7° Qu'il faut employer trois fois plus de codéine que de morphine pour avoir des effets soporifiques et anesthésiques semblables;

8° Que la narcéine ne vient qu'après la morphine et la codéine, pour ses propriétés dormitives, et qu'on peut, si elle est bien pure, en faire absorber des doses considérables sans produire d'effet appréciable;

9° Que la papavérine, en injections dans le tissu cellulaire à la dose de 10 centigr., et dans l'estomac à la dose de 1 gr., n'a aucune action ;

10° Que la narcotine à 50 centigr. n'a aucun effet narcotique ou anesthésique;

11° Que la thébaïne à 50 centigr. est absolument inerte;

12° Que la méconine à 30 et 50 centigr. ne produit aucun effet appréciable;

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1289.

13° Que l'acide opianique est une substance inerte;

14° Que dans l'usage médical, il n'y a que l'opium d'abord, puis la morphine et la codéine qui soient utiles aux malades;

15° Qu'enfin la différence des résultats obtenus par les observateurs sur les propriétés des principes de l'opium dépend de l'état de pureté des substances soumises à l'expérimentation.

Du fer contenu dans le sang et dans les aliments, par M. BOUSSINGAULT (1).

Les matières étaient brûlées à une température peu élevée dans un vase en platine. On dosait le fer dans les cendres par la méthode due à M. Marguerite. Voici les résultats des dosages :

Fer, exprimé à l'état métallique, dans 100 *grammes de matière :*

	Grammes.		Grammes.
Sang de bœuf	0,0375	Poils de lapin	0,0210
» de porc	0,0634	Souris entière	0,0110
Chair musculaire de bœuf.	0,0048	Urine d'homme (moyenne)	0,0004
» » de veau.	0,0027	Urine de cheval	0,0024
» de poisson (merlan).	0,0016	Excréments de cheval humides	0,0138
Merlan (poisson entier)	0,0082	Pain blanc de froment	0,0048
Arêtes fraîches de merlan.	0,0100	Maïs	0,0036
» d'aigrefin, séchées à l'air	0,0372	Riz	0,0015
Morue dessallée (chair)	0,0042	Haricots blancs	0,0074
Lait de vache	0,0018	Lentilles	0,0083
OEufs de poule (sans la coque)	0,0057	Avoine	0,0131
Colimaçons (sans la coquille)	0,0036	Pommes de terre	0,0016
Coquilles de colimaçons	0,0298	Carottes (racines)	0,0009
Os de bœuf (frais)	0,0120	Carottes (feuilles)	0,0066
» de pieds de mouton	0,0209	Pommes	0,0020
Corne de bœuf (sèche)	0,0083	Feuilles d'épinards	0,0045
Cheveux noirs (homme de 40 ans)	0,0755	Chou (intérieur étiolé)	0,0009
Crins de cheval	0,0507	Chou (feuilles vertes)	0,0039
Plumes de pigeon	0,0179	Champignons de couches	0,0012
Laine de mouton	0,0402	Foin	0,0078
Peau de lapin, fraîche, épilée	0,0039	Paille de froment	0,0966
		Varech séché à l'air	0,0548

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1353.

Boissons, fer dans 1 litre.

	Grammes.		Grammes.
Vin rouge de Beaujolais.	0,0109	Eau de la Marne, 10 avril	0,00105
Vin blanc d'Alsace......	0,0076	Eau de la Dhuis, 10 avril	0,00104
Bière..................	0,0040	Eau du puits de Grenelle.	0,00160
Eau de la Seine (Bercy, 14 mai) filtrée........	0,00040	Eau du puits de Passy...	0,00280
		Eau de la mer. Nice.....	0,00700

L'auteur établit ensuite, avec les données précédentes, la quantité de fer contenue dans divers régimes alimentaires :

	Fer dans la ration.
Ration du marin français........................	0,0661
Ration du soldat français.......................	0,0780
Ration d'un ouvrier anglais.....................	0,0912
Ration d'un ouvrier irlandais (pomme de terre remplaçant le pain)............................	0,1090
Ration du forçat soumis au travail..............	0,0591
Ration du cheval de cavalerie de réserve.........	1,0166
Ration du cheval attelé à de lourdes voitures.....	1,5612

			Fer.
Une vache du poids de 600 kilogrammes			
consommant par jour....	Foin $17^{kil},50$	reçoit. .	$1^{gr},365$
produit en moyenne.....	Lait 7, 50	contenant	0, 135
au maximum...............	14, 42	»	0, 260
Un veau, pendant l'allaitement,			
consomme en moyenne..	Lait 10, 3	»	0, 185

Le fer contenu dans un mouton pesant $32^k,07$ après avoir enlevé les intestins doit approcher de $3^{gr},38$.

Dans la cendre d'une souris du poids de 27 gr., on a trouvé 0,0030 de fer.

Dans celle d'un merlan pesant 182 gr., on a trouvé 0,0149 de fer.

Il n'y aurait donc pas au delà de $\frac{1}{10000}$ de fer.

Pour les invertébrés, la fraction serait encore moindre. Elle ne dépasserait pas 0,00004 dans les mollusques.

Tout infime que soit cette quantité de fer, elle n'en est pas moins indispensable, puisque, sans elle, il n'y aurait pas de sang constitué.

Le sang incolore contient du fer, et le dosage de ce métal dans la chair de colimaçon injectée de sang blanc donne un nombre voisin de celui que fournit l'analyse de la chair musculaire du bœuf et du veau injectée de sang rouge. On sait d'ailleurs par les expériences de MM. Mulder et Van Gondoever que l'hématosine peut être complétement dépouillée de fer sans que sa couleur soit modifiée.

Pareillement, les plantes exemptes de matière colorante verte, telles que les champignons, renferment du fer comme celles qui en sont pourvues.

Sur la digestion des matières minérales, par M. R. V. TUSON (1).

On n'avait jusqu'à présent attribué aux acides du suc gastrique et à la pepsine que la faculté de dissoudre les matières albuminoïdes. L'auteur a étudié leur action sur quelques substances minérales, notamment sur celles qui sont employées en médecine. Ses expériences ont porté sur le calomel. Il a fait agir sur ce sel :

1° De l'eau distillée additionnée de 2 0/0 d'acide chlorhydrique;

2° Une dissolution de pepsine dans l'eau distillée;

3° Une dissolution de pepsine avec addition de 2 0/0 d'acide chlorhydrique.

Le calomel fut mis en digestion avec ces liquides pendant vingt-quatre heures, à la température de 38°, puis le liquide fut filtré et soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré. Dans le dernier cas seulement, il y eut une précipitation de sulfure de mercure. Ainsi, ni l'acide chlorhydrique seul, ni la pepsine seule, n'avaient agi sur le calomel, mais seulement un mélange des deux. Ainsi s'explique l'action thérapeutique du calomel.

Sur la formation de l'urée dans l'économie, par M. O. SCHULTZEN (2).

MM. Schultzen et Nencki ont montré (3) que le glycocolle et la leucine ingérés avec les aliments produisent un accroissement d'urée proportionnel à la quantité d'azote contenue dans ces principes. On pouvait à la rigueur mettre cet accroissement sur le compte d'un état pathologique; cependant on n'avait constaté aucun symptôme de fièvre chez les animaux mis en expérience. Pour lever tous les doutes, l'auteur a tenté des expériences avec des dérivés substitués du glycocolle pour voir s'il se formerait des urées substituées.

Les expériences avec du phénylglycocolle échouèrent en raison de la toxicité de ce dérivé. Par contre, le méthylglycocolle, ou sarcosine, a conduit à des résultats frappants.

Si l'on ajoute aux aliments habituels d'un chien une quantité de

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 138.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 578. — 1872, n° 12.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. xiii, p. 373.

sarcosine, telle que l'azote qu'elle contient soit égal à la quantité d'azote éliminée journellement par l'urine, celle-ci ne contient plus ni urée ni acide urique, mais une série de nouveaux principes, bien caractérisés.

On précipite par le sous-acétate de plomb l'urine émise deux heures après l'alimentation, on précipite le chlore dans la liqueur filtrée par l'oxyde d'argent, on filtre de nouveau, on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré; on évapore à consistance sirupeuse, on ajoute de l'acide sulfurique étendu et on épuise par l'éther. Ce dernier laisse par l'évaporation un sirop incolore renfermant deux substances qu'on sépare comme il suit.

On dissout le résidu dans l'eau, on le fait bouillir avec du carbonate de baryte; on évapore de nouveau la liqueur filtrée et on reprend le résidu par l'alcool absolu. On sépare ainsi de beaux cristaux incolores d'un nouveau sel barytique, tandis que l'alcool dissout un composé qu'il abandonne par l'évaporation en belles tables transparentes, dont la composition est exprimée par la formule $C^4H^8Az^2O^3$. Chauffé en tube scellé avec de la baryte, il se dédouble en acide carbonique, ammoniaque et sarcosine :

$$C^4H^8Az^2O^3 + H^2O = AzH^3 + CO^2 + C^3H^7AzO^2.$$

La constitution de ce nouveau composé se représente donc par la formule

$$H^2AzCO-Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2CO^2H\end{matrix}\right.;$$

c'est-à-dire qu'il représente de l'urée dans laquelle 1 atome d'azote est uni à du méthyle et à un reste acétique, remplaçant 2 atomes d'hydrogène; ou bien de la sarcosine renfermant le reste de l'acide carbamique H^2AzCO uni à l'azote.

Le sel barytique renferme $(C^3H^7Az^2SO^4)^2Ba + 2H^2O$; un excès de baryte le dédouble en AzH^3, SO^4Ba et sarcosine. Sa constitution est donc

$$H^2AzS(O)^2Az\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^2CO^2H\end{matrix}\right.;$$

c'est-à-dire qu'il représente une combinaison d'acide sulfurique et de sarcosine, avec élimination d'eau.

Le composé $C^4H^8Az^2O^3$ se forme évidemment par la rencontre de la sarcosine et de l'acide carbamique, tandis que l'acide sulfuré résulte de l'union de la sarcosine avec l'acide sulfamique contenu dans l'albumine, et l'auteur voit dans cette formation la démonstra-

tion de l'existence de l'acide sulfamique dans les matières albuminoïdes.

Le résidu auquel l'éther a enlevé les substances précédentes en contient d'autres dont l'auteur poursuit l'étude.

La synthèse des composés précédents se fera sans doute sans difficulté ; l'auteur espère obtenir le premier par l'action de l'éther cyanique sur la sarcosine.

On sait que chez les poules l'azote est éliminé à l'état d'urate d'ammoniaque. Si on leur administre de la sarcosine, l'acide urique disparaît complétement, et l'on trouve à sa place des combinaisons bien caractérisées, dont l'étude se poursuit et conduira sans doute à des résultats importants relativement à la constitution de l'acide urique.

Recherches sur les matières colorantes de la bile, par M. B. J. STOKVIS (1).

Si l'on ajoute un peu de chlorure de zinc, puis un excès d'ammoniaque à de l'urine ictérique, la liqueur se colore en vert brunâtre par la filtration ou par l'agitation avec de l'air. Elle présente alors trois bandes d'absorption caractéristiques et une extinction du spectre entre les raies *b* et F' de Fraunhofer. La première bande d'absorption, assez foncée et nettement limitée, s'étend de la raie C jusque près de la raie D ; la seconde, sur le passage de l'orange au jaune, est plus faible que la première; elle commence près de D et s'étend jusqu'à E. Ces deux bandes n'apparaissent qu'avec l'urine ictérique. La troisième, dans le vert près de E, étroite et assez confuse, se produit aussi avec l'urine non traitée par le chlorure de zinc.

L'auteur a cherché à obtenir, à l'aide de la bilirubine et de la biliverdine, la substance qui présente le spectre précédent. Elle se forme par l'action du chlorure de zinc et de l'ammoniaque sur ces deux matières colorantes; mais la bilirubine le produit en outre par d'autres réactions : par l'action du permanganate de potasse ou du peroxyde de plomb sur sa solution alcoolique ; par l'action de l'air sur ses solutions alcalines, etc. Le moyen le plus simple est de faire bouillir sa solution alcoolique additionnée d'un peu de teinture d'iode, puis d'agiter vivement avec l'air. La substance produite est évidemment le résultat d'une oxydation ; l'auteur lui

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 583. — 1872, n° 12.

donne le nom de choléverdine, mais il ne l'a pas isolée à l'état de pureté.

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution alcoolique brune de bilirubine, additionnée de chlorure de zinc, on obtient un précipité vert brunâtre, tandis que la liqueur filtrée est violette et cède au chloroforme une matière colorante rouge. La solution chloroformique rouge devient violette par l'addition d'acide chlorhydrique et présente alors les bandes d'absorption α et β des produits d'oxydation signalés par Gmelin. On peut inversement transformer ces produits dans la matière rouge.

Si l'on ajoute à une solution chloroformique de bilirubine assez d'acide nitrique pour qu'elle devienne bleue, on obtient par l'addition d'eau un précipité brun, tandis que la solution chloroformique devient rouge. Elle se comporte alors comme la précédente.

Les solutions neutres de choléverdine présentent une fluorescence rouge. La choléverdine est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'alcool amylique.

Les solutions de choléverdine renferment une substance réductible en solution alcaline par le sulfure ammonique ou par le sucre, et présentant alors une bande d'absorption particulière entre D et E. Cette substance réductible est contenue dans une foule de solutions renfermant les matières colorantes de la bile ou leurs produits de transformation. Elle est contenue dans les calculs biliaires, et l'auteur l'en extrait en les faisant bouillir avec de l'eau, concentrant la solution et la précipitant par l'acétate neutre, puis par le sous-acétate de plomb. On ajoute de l'ammoniaque à la solution filtrée, on délaye le précipité produit dans l'alcool, et on le traite par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur alcoolique filtrée paraît renfermer la matière réductible pure. Celle-ci est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans le chloroforme; elle est très-stable en solution acide, mais fort peu en solution alcaline. Après réduction, sa solution est rouge, mais elle ne contient pas alors de bilirubine.

Diabète artificiel produit par des injections de chlorure de sodium, par **MM. C. BOCK** et **A. HOFFMANN** (1).

Ces deux expérimentateurs, après avoir injecté dans l'artère fémorale d'un lapin 10^{cc} d'une solution contenant 1 °/₀ de chlorure

(1) *Richert's und du Bois-Reimond's Arch.*, 1871.

de sodium, ont vu la quantité d'urine de l'animal augmenter considérablement et l'apparition du sucre se produire un quart d'heure après l'injection. La quantité totale de cette substance émise pendant cette expérience a été de 1gr,632. Quand l'urine a cessé de contenir du sucre, on a examiné le foie, qui ne renfermait plus ni sucre ni matière glycogène, mais l'intestin en renfermait encore. Les auteurs reconnaissent pour causes de ce diabète une influence nerveuse ou un trouble de la circulation sanguine.

Étude sur les liquides épanchés dans la plèvre, par M. C. MÉHU (1).

L'auteur a étudié la quantité de fibrine, de substances albumineuses, de matières sèches, de sels anhydres, de globules de pus contenus dans les différents liquides pleurétiques, enfin la densité de ces épanchements.

La *fibrine* se montre surtout dans la pleurésie aiguë (moyenne : 0gr,423 par litre); mais elle existe aussi dans les cas où l'épanchement est le résultat d'une gêne de la respiration; dans ce cas elle est en moindre proportion (moyenne : 0gr,149). Elle fait défaut dans les liquides purulents et ceux causés par des produits hétérologues (cancer, tubercule). Pour doser cette substance, il faut attendre au moins deux jours pour que le coagulum soit complétement formé; puis on l'exprime dans un nouet de tissu fin de soie de couleur foncée, qui permet de voir le moindre filament de fibrine.

Le précipité d'*albumine*, provoqué par quatre volumes d'alcool à 90°, se redissout presque complétement dans l'eau, lorsqu'il appartient à des liquides anciens, et se dissout très-peu lorsqu'il provient des épanchements récents.

L'*hydropisine*, semblable, d'après l'auteur, à la fibrine dissoute de Denis, obtenue en saturant le liquide par cinq fois son volume d'une solution concentrée de sulfate de magnésie, est soluble dans l'eau; mais reprécipitée par l'alcool, elle ne se dissout plus.

Toutes les fois que le *résidu sec* n'a pas atteint 50gr par kilogramme de liquide (moyenne : 30gr,1), il y a obstacle à la circulation (affections cardiaques, cirrhose). Quand il a dépassé 50gr (65gr en moyenne), on peut affirmer que l'on a affaire à une pleurésie aiguë.

Tout liquide pleural dont la *densité* est supérieure à 1,018 à 15°,

(1) *Archives générales de médecine*, juin et juillet 1872.

et qui donne un coagulum, appartient à une pleurésie aiguë franche. Lorsque la densité est inférieure à 1,015, c'est que l'épanchement est causé par un obstacle à la circulation. Enfin quand la densité est supérieure à 1,018, mais qu'il n'y a pas de coagulum, on a affaire à un épanchement dépendant de produits hétérologues (cancer, tubercule) (1).

Pour le dosage des *sels anhydres*, l'auteur ajoute pendant l'incinération de l'azotate d'urée pur, qui, dit-il, donne lieu à une déflagration assez vive, mais sans projection, comme cela arrive presque infailliblement quand on fait usage d'azotate d'ammoniaque.

Pour doser les *globules de pus*, on évapore une partie du liquide purulent après agitation, et on pèse le résidu sec, puis on filtre une partie de ce même liquide, on l'évapore et on pèse le résidu sec. La différence donne le poids des éléments en suspension, composés pour la plupart de globules de pus.

Sur la présence de l'ammoniaque dans le sang des urémiques, par MM. DUJARDIN-BEAUMETZ et HARDY (2).

Ces deux médecins se sont servis de la solution de Nessler (solution très-alcaline d'iodure de potassium et d'iodure de mercure), qui a déjà été employée dans les analyses de sang par Hoppe-Seyler, Gorup-Besanez et Kuhne.

C'est avec ce réactif qu'ils ont traité le sang d'une femme atteinte des accidents urémiques qui terminent l'albuminurie chronique, et d'une anurie presque complète. La saignée avait été faite deux jours avant la mort.

Le sang défibriné fut mis dans un vase fermé en contact avec de l'acide sulfurique étendu et parfaitement exempt d'ammoniaque; au bout de quelques heures le réactif de Nessler donnait avec l'acide sulfurique un précipité brun abondant. Le même phénomène a eu lieu avec du sang de la vessie recueilli à l'autopsie.

Ces deux expérimentateurs ayant répété l'expérience sur du sang normal, ont vu apparaître une teinte jaunâtre très-faible.

De ces faits ils concluent :

1° Que l'ammoniaque existe en faible quantité à l'état normal dans le sang veineux;

2° Que cette quantité est considérablement augmentée dans certains cas d'urémie.

(1) Voyez les nombreux tableaux contenus dans le mémoire original.
(2) *Union médicale*, 23 juillet 1872.

Analyse d'un calcul salivaire de l'homme, par **M. BLAS** (1).

Ce calcul pesait 0gr,443. Il était blanc jaunâtre, sans noyau central ni trace de cristallisation.

Il contenait 11,31 % d'eau.

Voici le détail de matières contenues dans 100 part. de la substance desséchée à 100° :

A. Solubles dans l'éther. Graisse liquide incolore, à base de glycérine	1,45
B. Solubles dans l'eau. Mucus, matières inorganiques, potassium, sodium, chlore, acide urique.	2,40
C. Insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique. Phosphate de calcium	63,30
Carbonate de calcium	12,50
Carbonate de magnésium	7,44
Fer, matières organiques et pertes	1,11

On n'a pas pu constater la présence d'un sulfocyanure.

Sur les expériences de M. O. Liebreich tendant à démontrer que la strychnine est l'antidote du chloral, par **M. ORÉ** (2).

L'auteur combat les conclusions auxquelles est arrivé M. O. Liebreich (3). Elles reposent, d'après lui, sur un vice d'expérimentation, et il résume ainsi le résultat de ses expériences :

1° La dose de 4gr de chloral injectée dans le tissu cellulaire est *fatalement mortelle* pour des lapins du poids de 2kil. Il en est de même de la dose de 2gr pour les lapins pesant moins de 1kil;

2° Si, lorsque les effets produits par cette injection de chloral se sont franchement manifestés, on essaye de les combattre et de les arrêter par l'injection de 1 ½ à 2mgr de strychnine (la première de ces doses n'étant pas mortelle, la seconde l'étant au contraire pour un lapin de 2kil), les animaux succombent dans l'un et l'autre cas;

3° Pendant toute la durée de l'expérience, depuis le moment où la strychnine est introduite dans l'estomac jusqu'à la mort, *aucun phénomène ne révèle sa présence*. La rigidité cadavérique, ainsi que les précipités fournis par les urines, la décoction de foie et de rate traitées par le biiodure de potassium et la décoction de noix de

(1) *Académie de médecine de Belgique*, séance du 30 mars 1872.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1493, 1579, et t. LXXV, p. 36 et 215.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 85.

galle, sont les seules particularités qui ne permettent de conserver aucun doute sur l'absorption de l'alcaloïde ;

4° Les conclusions tirées du troisième mémoire de l'auteur sont les suivantes :

Si l'on injecte de la strychnine à dose faible et non toxique ($1\frac{1}{2}^{mgr}$) ou à dose plus élevée et toxique (2^{mgr}, $2\frac{1}{2}$ ou 3^{mgr}), enfin à dose plus élevée encore (4 et 5^{mgr}) pour combattre les effets déterminés par une injection de 4^{gr} de chloral (dose toujours mortelle pour un lapin de 2^{kil}), la strychnine ne modifie aucunement l'action de cette dernière substance, et les animaux succombent d'autant plus vite que la dose de l'alcaloïde est plus élevée.

Dans un quatrième mémoire l'auteur arrive à des conclusions analogues.

La strychnine, contrairement à l'opinion de M. Liebreich, n'est donc pas l'antidote du chloral. Cette opinion de M. Liebreich repose sur un vice d'expérimentation.

CHIMIE VÉGÉTALE ET AGRICOLE.

Influence du terreau sur l'ameublissement des sols, par M. Th. SCHLŒSING (1).

L'auteur a montré dans une communication antérieure que l'argile sert à cimenter les diverses particules d'une terre et qu'elle y demeure coagulée par les sels solubles de la terre, et notamment par les sels calcaires dont la présence est une condition du maintien de l'ameublissement.

Il faut au moins 11 d'argile dans 100 de sable pour constituer des particules capables de résister à l'imbibition totale. Il en faut un peu plus pour cimenter la craie. Mais comme beaucoup de sols, et des meilleurs, ne contiennent pas cette proportion d'argile, il faut en conclure qu'il y a dans les terres d'autres substances capables de cimenter les éléments minéraux. L'auteur s'est assuré synthétiquement que les matières humiques possèdent cette propriété. Ainsi 1 °/₀ d'acide humique combiné à la chaux ou à l'alumine suffit pour constituer avec le sable, la craie ou un mélange des

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 1408.

deux, des particules résistant à un lavage prolongé. Des mélanges ternaires de sable, d'argile et de craie, dans lequel la proportion d'argile serait trop faible pour maintenir les particules agrégées en présence de l'eau, acquièrent avec 1 °/₀ de principe humique, une résistance indéfinie au lavage.

D'autre part, l'argile est singulièrement modifiée par son mélange avec les humates. Si on pétrit de l'argile pure ou additionnée de 2, 4, 6 °/₀ d'humate, on obtient dans les divers cas des pâtes dures. Mais elles présentent des différences remarquables quand on les met au contact de l'eau.

L'argile pure se résout en un mélange qui se soude quand on le laisse sécher sans remuer et qui donne une masse passablement dure. Les argiles qui contiennent des humates se résolvent aussi dans l'eau; mais, après dessiccation, les particules reprennent d'autant moins de cohésion que l'humate est plus abondant.

En résumé, les humates maintiennent l'ameublissement du sol, soit en consolidant les particules dans les terres légères, soit en formant obstacle à leur soudure dans les terres fortes.

Sur la nature des combinaisons siliciques contenues dans les plantes, par **M. A. LADENBURG** (1).

L'analogie entre les combinaisons du silicium et du carbone permet de penser que les silicates contenus dans les cendres des plantes résultent de la destruction, par l'incinération, de combinaisons organiques silicées. Une pareille hypothèse n'a rien d'invraisemblable. Quant à la formation de semblables combinaisons à l'aide des silicates du sol, elle s'expliquerait par des actions réductrices analogues à celles qu'éprouve l'acide carbonique.

L'auteur a entrepris quelques expériences pour rechercher les combinaisons organiques silicées dans les plantes. Il a recherché si la présence constante, quoique en petite quantité de silicium dans la cellulose, ne tient pas à l'existence d'une cellulose silicée ou de quelque combinaison analogue; mais ses expériences ne peuvent conduire à aucune conclusion. Il a ensuite entrepris des expériences sur des plantes très-riches en silicium, telles que la prêle (*Equisetum arvense*), qui renferme 20 °/₀ de cendres dont le quart est formé de silice. Si on la traite par l'acide chlorhydrique et par la potasse, et qu'on incinère ensuite, on ne trouve plus que 16 °/₀ de cendres

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t, v, p. 568. — 1872, n° 12.

dont $\frac{1}{10}$ seulement de silice. On a ensuite recherché dans l'extrait alcalin la présence d'un acide carbosilicé (analogue à l'acide silicopropionique). Cet extrait a été précipité par l'acide chlorhydrique, la liqueur filtrée a été évaporée, le résidu redissous dans la potasse, puis soumis à la dialyse. Le liquide restant a laissé de la silice à peu près pure par l'évaporation.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur la concentration de l'acide sulfurique, par M. R. HASENCLEVER (1).

On sait que l'acide sulfurique, au sortir des chambres de plomb, est concentré jusqu'à 60° B. (D = 1,7) dans des appareils de plomb, puis jusqu'à 66°B. (D = 1,855) dans des vases de platine. Dans la première de ces opérations, le plomb n'est pas sans s'attaquer. A 165° il se dégage de l'acide sulfureux, et à 178°, pour une concentration à 57° B., il se dégage même de l'hydrogène sulfuré et il se dépose du soufre. On avait toujours attribué cette attaque du plomb à des impuretés, et on pouvait espérer l'atténuer en restant dans des limites convenables de température et de concentration.

L'auteur a observé récemment l'attaque d'un appareil de plomb déjà à la température de 135°, avec un vif dégagement d'hydrogène; pourtant le plomb était sensiblement pur. C'est pourquoi il a recherché l'action de l'acide sulfurique sur le plomb pur (99,9941 °/₀ de plomb, 0,0040 d'antimoine et quelques dix-millièmes °/₀ de cuivre, d'argent et de fer) et sur du plomb allié d'antimoine. Avec le plomb pur, on remarqua déjà la formation de petites bulles à la température de 40°; ces bulles augmentèrent notablement à 80°; les gaz dégagés étaient formés d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. Le même plomb, associé à un peu d'antimoine, ne s'attaqua notablement que vers 140° avec le même acide, marquant 54° B. Il semble résulter de là que le plomb pur est plus attaquable par l'acide sulfurique que du plomb allié à de petites quantités d'antimoine.

Les appreils employés pour la concentration de l'acide sulfurique sont de quatre sortes :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 502. — 1872, n° 11.

1° Des chaudières en plomb disposées sur des plaques de fonte chauffées à feu nu;

2° Des chaudières en plomb à double fond dans lequel circule un courant d'eau froide, l'acide sulfurique étant chauffé par la flamme qui vient lécher la surface;

3° Chauffage par un courant de vapeur d'eau surchauffée;

4° Concentration par le gaz acide sulfureux chaud.

La première méthode, qui est la plus usitée, peut être facilement conduite en suivant les indications du thermomètre, et les appareils, d'une grande simplicité, peuvent servir longtemps si les opérations sont bien conduites. Mais elle donne lieu à une forte dépense de combustible et à des pertes notables d'acide par volatilisation.

Les fourneaux servant à la seconde méthode peuvent faire un assez long service et exigent peu de combustible. Mais il est souvent difficile d'éviter que l'acide ne soit surchauffé et entraîné en quantité notable. Aussi cette méthode tend-elle à être abandonnée.

L'idée de la concentration pour chauffage à la vapeur est due à M. Carlier, directeur de la fabrique Curtius à Duisbourg. On emploie des caisses en bois, doublées de plomb, de 4 mètres de côté, chauffées par de la vapeur d'eau circulant dans un serpentin de plomb de 45^m de développement, de 3^{cm} de diamètre intérieur et de $0^m,007$ d'épaisseur. Pour faciliter l'écoulement de l'eau, le fond présente la surface d'une pyramide tronquée. La caisse reçoit de l'acide de 1,5 de densité et on y pousse la concentration jusqu'à la densité de 1,7. On peut dans cet appareil concentrer 5000^{kil} d'acide par 24 heures. Il n'y a pas par cette méthode de perte d'acide, et elle joint à l'économie de main-d'œuvre et de combustible une grande propreté. La pression nécessaire dans la chaudière qui fournit la vapeur d'eau est de 3 atmosphères.

La quatrième méthode consiste à utiliser les gaz chauds provenant des fours à pyrite. La meilleure disposition est celle de Glover, très-usitée en Angleterre. Les gaz du four, en agissant directement sur l'acide sulfurique, en entraînent une partie dans les chambres de plomb avec l'eau volatilisée; cette eau, servant à la fabrication, produit une économie notable sur celle qu'on est obligé d'envoyer dans les chambres. L'acide ainsi obtenu retient un peu de gaz sulfureux (environ $0^{gr},7$ par litre). Il est à remarquer que ce procédé ne permet pas la condensation des produits étrangers, entraînés par les gaz des fours à pyrite, car les gaz se refroidiraient trop par cette opération. Aussi l'acide sulfurique obtenu ainsi con-

tient-il ces produits étrangers, qui peuvent nuire dans un grand nombre d'industries.

L'auteur décrit ensuite, pour la concentration de l'acide à 66° dans des vases de platine, un siphon particulier, construit par MM. Demoutis et Quenessen, à Paris, sur ses indications, et permettant de ne jamais laisser abaisser le niveau de l'acide au-dessous d'une certaine limite, ce qui pourrait occasionner une détérioration de la chaudière. Ce siphon porte un tube latéral en platine, plongeant jusqu'à la limite voulue. Tant que ce niveau n'est pas atteint, le siphon fonctionne comme d'ordinaire, en puisant l'acide au fond de la chaudière; mais sitôt que le niveau est atteint, le siphon se désamorce par la rentrée de l'air. Si l'on veut vider l'appareil, il suffit de boucher l'extrémité supérieure du tube latéral au siphon, pour permettre à celui-ci de fonctionner jusqu'à épuisement complet.

Sur le chlorhydrate d'alumine du commerce,
par M. Alex. MUELLER (1).

On exploite depuis quelques mois en Angleterre un nouveau désinfectant, sous le nom de *chloralum*, qui n'est autre que du chlorhydrate d'alumine, soit en solution, soit en poudre. Le produit en solution (liquide jaune clair, acide) renferme :

Eau	80,9
Chlorure d'aluminium	16,0
Chlorure de calcium (et de magnésium)	1,7
Sulfates alcalins	0,1
Acide chlorhydrique	1,2

Le produit en poudre ressemble au chlorure de chaux, mais il est inodore. Il renferme 20,9 °/₀ d'eau; 40,7 °/₀ de sels solubles (13,4 de chlorure d'aluminium; 4,1 sulfate d'alumine; 9,1 sulfate de chaux et 14,1 de sulfate de soude); 15,5 °/₀ d'alumine soluble dans l'acide chlorhydrique et 22,9 °/₀ de matière insoluble dans cet acide (13,5 de kaolin anhydre et 9,4 de silice).

Sur la fabrication du chlore, par M. DEACON (2).

On sait que le procédé de l'auteur consiste à faire passer un mélange de gaz chlorhydrique et d'air sur des briques pilées, impré-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 519. — 1872, n° 11.
(2) *Chemical News*, t. xxv, p. 307.



gnées d'une solution de sulfate de cuivre et portées à une température élevée. Les nouvelles recherches de l'auteur portent sur différents points relatifs à ce sujet, tels que l'influence de la température, la disposition la plus avantageuse de la substance active, l'influence de la rapidité du courant gazeux et des proportions relatives d'air et d'acide chlorhydrique. Les résultats de ces expériences sont résumés comme il suit :

1° La quantité d'acide chlorhydrique, décomposée dans un temps donné par l'air en présence d'une molécule de sulfate de cuivre, dépend, pour un même mélange et pour la même température, du nombre de fois que le gaz traverse la sphère d'activité du sulfate de cuivre ;

2° Dans de longs tubes, de même diamètre, portés à une même température, l'action (*the number of opportunitys of action*) est sensiblement la même, quelle que soit la vitesse du courant gazeux;

3° Dans de longs tubes, de diamètres différents, les actions sont les mêmes lorsque les vitesses du courant du gaz sont en raison inverse des diamètres ;

4° Dans des masses poreuses l'action augmente proportionnellement à la vitesse ;

5° Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'acide chlorhydrique décomposée est proportionnelle à la racine carrée du nombre qui exprime le rapport du volume de l'oxygène à celui du gaz chlorhydrique ;

6° La quantité de chlorure de cuivre formée n'est nullement en rapport avec la quantité de chlore produite ;

7° La sphère d'activité s'étend à des molécules de gaz qui ne sont pas en contact direct avec le sel de cuivre ; par conséquent l'acide chlorhydrique doit être décomposé dans des circonstances dans lesquelles aucun de ses éléments ne peut se combiner au sel de cuivre.

Sur une nouvelle pile d'une construction économique, par M. GAIFFE (1).

Le couple adopté par l'auteur se compose d'un vase dans lequel plongent une tige de plomb et une tige de zinc ; la première descend jusqu'au fond du vase, la tige de zinc est plus courte de moitié. Le fond du vase est occupé par une couche de minium ; enfin

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 120.

le liquide excitateur est une solution aqueuse de sel ammoniac au dixième.

La force électromotrice de cette pile est environ le tiers de celle du couple de Bunsen. Sa résistance intérieure est faible et varie peu, le chlorure de zinc formé ne changeant pas sensiblement la conductibilité du liquide. Sa constance est grande; enfin la dépense est à peu près nulle quand le circuit est ouvert.

Sur l'emploi du sulfite de chaux dans la brasserie, par M. V. GRIESSMAYER (1).

On ajoute ce sel aux bières qui, malgré la marche normale de leur fabrication, ont une tendance à sûrir. On trouve ce sel dans le commerce, en Angleterre et en Allemagne, sous le nom de bisulfite de chaux, sous la forme d'une solution acide, ayant une forte odeur d'acide sulfureux, de 1,06 de densité. On l'obtient par l'action du gaz sulfureux sur un lait de carbonate de chaux, jusqu'à dissolution complète. Pour employer cette solution, on remplit d'abord à moitié le tonneau de conserve, on y verse ensuite la lessive de sulfite dans le rapport de 1:1000, en calculant d'après la contenance totale du tonneau.

Sur la teneur du houblon en sucre, par M. V. GRIESSMAYER (2).

L'auteur confirme la présence du sucre de raisin ou glucose dans le houblon. Le pouvoir dextrogyre de ce sucre montre bien qu'on n'a pas affaire à du sucre de fruits incristallisable (lévulose); cependant l'auteur n'a pas pu l'obtenir cristallisé. Un dosage fait d'après la méthode de Fehling a accusé dans le houblon de Schwetzingen la présence de 3,7 °/₀ de glucose.

Albumine pour impression (3).

M. Schwalbe a fait l'observation que par l'addition d'une goutte d'essence de moutarde au lait, celui-ci ne se coagule plus par un repos prolongé, par suite de la transformation de la caséine en albumine. Si cette observation venait à se confirmer, elle serait

(1) *Bierbrauer*, 1872, n° 3. — *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 360.
(2) *Polytechnisches Centralblatt*, t. XXVI, p. 548.
(3) *Reimann's Faerberzeitung*, 1872, n° 17.

d'une haute importance pour l'impression des étoffes, car elle permettrait d'obtenir l'albumine très-facilement et d'en diminuer beaucoup la valeur commerciale.

Sur les dérivés sulfoconjugués du bleu d'aniline, par M. C. BULK (1).

M. Nicholson a fait voir que le bleu d'aniline devient soluble par l'action de l'acide sulfurique, et cette réaction a servi pendant longtemps à préparer un bleu soluble. On a depuis obtenu, mais à peu près de la même manière, des bleus solubles différant du précédent par leur degré de solubilité et par quelques caractères chimiques. L'auteur a cherché à déterminer dans quelles conditions se forment ces divers bleus. Il est arrivé à obtenir jusqu'à quatre acides sulfoconjugués du bleu d'aniline (triphénylrosaniline). Suivant les conditions, l'acide sulfurique concentré donne naissance à un acide mono-, di-, tri- ou tétrasulfureux.

Acide triphénylrosanilinemonosulfureux. — Si l'on introduit dans l'acide sulfurique refroidi du chlorhydrate de triphénylrosaniline, il se dissout avec une coloration brune et avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'eau, ajoutée à la solution, en sépare le sulfate de triphénylrosaniline en flocons bleus. Mais si l'on chauffe la solution sulfurique et si on la maintient 5 à 6 heures à 30°, le précipité qu'y occasionne l'eau est soluble dans la soude avec une coloration rouge-brun. C'est l'acide monosulfureux du bleu d'aniline :

$$C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3Az^3 + H^2SO^4 = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^2(C^6H^4SO^3H)Az^3 + H^2O.$$

Cet acide récemment précipité est une masse volumineuse d'un bleu foncé, se desséchant en grains métalliques brillants. Il est monobasique ; ses sels alcalins sont peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à 100° ; les autres sels sont peu solubles. Le *sel de sodium*

$$C^{20}H^{16}(C^6H^5)^2(C^6H^4SO^3Na)Az^3$$

constitue le *bleu de Nicholson.* On l'obtient pur en neutralisant l'acide par une quantité insuffisante de soude, filtrant et évaporant. Séché à 100° il forme une masse amorphe, d'un gris noir, soluble dans l'eau bouillante avec une coloration bleue.

Par l'évaporation de la solution ammoniacale de l'acide, la matière colorante reste à l'état d'une masse plumeuse qui paraît éprouver un changement de structure après la dessiccation.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 417. — 1872, n° 9.

Les solutions des triphénylrosanilinesulfites présentent une coloration assez faible, mais qui devient très-intense par l'addition d'un acide. Si l'on chauffe la solution acidulée, l'acide sulfoconjugué se précipite. La laine enlève ces sels à leur solution aqueuse, surtout après addition de borate ou de silicate de soude, et les retient énergiquement. En passant ensuite la laine dans un bain acide, la couleur bleue se développe avec toute son intensité. La matière colorante est donc dans ce cas l'acide triphénylrosanilinmonosulfureux.

Sous l'influence des agents réducteurs (sulfure ammonique à 100°, par exemple), cet acide fournit la leucaniline correspondante précipitable de ses solutions alcalines, par un acide, en flocons blancs insolubles dans l'eau et dans les acides, solubles dans les alcalis et se transformant de nouveau par oxydation dans l'acide primitif.

Acide triphénylrosanilinedisulfureux. — On l'obtient, en même temps que les suivants, en faisant digérer à 60° la solution de chlorhydrate de triphénylrosaniline avec 6 fois son poids d'acide sulfurique. L'addition d'eau précipite la majeure partie de la matière colorante en flocons bleus qui constituent l'acide disulfureux, tandis que l'acide trisulfureux se trouve dans la liqueur filtrée.

L'acide disulfureux, peu soluble dans l'eau, surtout en présence d'un acide, donne des sels solubles dans l'eau froide. Le sel de sodium (*bleu soluble*) se distingue du précédent par une plus grande solubilité, et des suivants par une solubilité moindre dans l'eau. Les autres sels, obtenus par double décomposition, sont des précipités bleus peu solubles.

L'*acide triphénylrosanilinetrisulfureux* reste, comme on l'a vu, dans la liqueur filtrée de l'acide précédent. Il se précipite par l'addition de chlorure de sodium en flocons solubles dans l'eau. Ses sels alcalins sont facilement solubles.

Acide triphénylrosanilinetétrasulfureux. — Il se forme par la digestion à 140° du bleu d'aniline avec 10 parties d'acide sulfurique fumant. On ajoute de l'eau, on fait digérer la solution d'un bleu foncé avec du carbonate de plomb, pour précipiter l'acide sulfurique. Le sel de plomb de l'acide tétrasulfureux reste par l'évaporation de la solution filtrée; on le purifie en le redissolvant dans l'eau et le précipitant par l'alcool. Séché à 100°, ce sel renferme

$$C^{20}H^{14}(C^6H^5)[C^6H^4(SO^3)^2Pb]^2Az^3.$$

L'acide libre reste par l'évaporation de sa solution aqueuse à l'état d'une masse amorphe à reflets métalliques. Ses sels alcalins

sont facilement solubles; un excès d'alcali les dissout avec une coloration brune. Les autres sels sont aussi assez solubles dans l'eau. Le sel d'argent se réduit par la chaleur. L'alcool précipite ces sels de leur solution aqueuse. La soie ne se teint que difficilement dans une solution alcaline ou neutre de cet acide; par contre elle enlève facilement la matière colorante à la solution acide.

La leucaniline de cet acide tétrasulfureux s'obtient par l'action du sulfure ammonique à 100° sur le sel de plomb. Elle est soluble.

Acides sulfoconjugués du violet d'aniline. — Le violet d'aniline se comporte comme le bleu, mais les matières colorantes qu'on obtient manquent d'éclat, aussi son traitement par l'acide sulfurique n'est-il pas entré dans la pratique.

L'introduction du groupe HSO^3 dans la mono- et la diphénylrosaniline est plus difficile que dans le bleu d'aniline. Les dérivés qu'on obtient ont la plus grande analogie de propriétés avec les précédents.

Acides dérivés de l'éthylphénylrosaniline. — La matière colorante employée par l'auteur était une poudre brune insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. L'introduction du groupe HSO^3 y est beaucoup plus difficile que dans les matières précédentes. A basse température, on ne remarque pas d'action, et à 100° déjà il se forme de l'acide sulfureux. L'auteur a obtenu pourtant, vers 90°, une substance qui paraît être le dérivé monosulfureux.

Sur quelques matières colorantes dérivées des azodiamines aromatiques, par MM. A. W. HOFMANN et A. GEYGER (1).

BLEU D'AZODIPHÉNYLDIAMINE. — M. Hofmann a fait voir, il y a quelques années (2), que le rouge de naphtylamine (rouge Magdala) dérive d'une molécule triple de naphtylamine, avec élimination de 6 atomes d'hydrogène, et qu'il se forme par l'action de la nephtylamine sur l'azodinaphtyldiamine, avec élimination de AzH^3.

L'aniline et la toluidine agissent d'une manière analogue sur l'azodinaphtyldiamine. Il était intéressant de rechercher si le corps bleu que MM. Martius et Griess ont obtenu par la réaction des sels d'aniline sur l'azodiphényldiamine, appartient au même groupe de matières colorantes.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 462 et 526. — 1870, n° 10 et 11.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 95.

Ce corps bleu fut préparé en chauffant à 160°, en tubes scellés, parties égales d'azodiphényldiamine et de chlorhydrate d'aniline, avec le double de leur poids d'alcool. Après 4 à 5 heures, le mélange se transforme en une masse visqueuse d'un bleu foncé. Il ne se produit pas de gaz.

Le produit brut fut traité par l'eau bouillante pour dissoudre le sel ammoniac et le chlorhydrate d'aniline en excès, puis dissous dans l'alcool additionné d'acide chlorhydrique et précipité par la soude. La base ainsi obtenue fut lavée à l'eau, redissoute dans l'alcool et additionnée d'acide chlorhydrique. Après distillation de l'alcool, il resta un sel cristallin bleu, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Cette solution est d'un violet bleu foncé, elle teint la soie et la laine; mais les nuances que l'on obtient sont bien inférieures, comme éclat, à celles que fournissent les dérivés substitués de la rosaniline.

La soude, ajoutée à la solution alcoolique concentrée de ce sel, en précipite la base à l'état d'une poudre d'un brun foncé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther avec une coloration rouge-brun. La solution alcoolique brune se colore en bleu par l'addition d'un acide, tandis que la solution éthérée laisse déposer un sel bleu et se décolore. La solution alcoolique acide se décolore par l'action du zinc, mais la solution décolorée bleuit de nouveau à l'air. On n'a pas pu isoler ainsi la base incolore.

L'analyse du chlorhydrate et d'autres sels montre que la réaction se passe comme dans la série naphtalique :

$$\underset{\text{Azodiphényldiamine.}}{C^{12}H^{11}Az^{3}} + \underset{\text{Aniline.}}{C^{6}H^{7}Az} = \underset{\text{Bleu.}}{C^{18}H^{15}Az^{3}} + AzH^{3}.$$

Le *chlorhydrate* renferme $C^{18}H^{15}Az^{3}HCl$. Les sels du bleu d'azodiphényl (c'est le terme employé par les auteurs, par abréviation) sont peu stables.

Le chlorhydrate perd une partie de son acide par recristallisation, et on n'obtient le sel normal qu'en présence d'un excès d'acide. La dessiccation lui fait également perdre de l'acide, et à 150° il ne renferme plus de chlore. L'*iodhydrate* $C^{18}H^{15}Az^{3}.HI$ ressemble au chlorhydrate.

Le *picrate* forme un précipité bleu peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il renferme

$$C^{18}H^{15}Az^{3},C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{3}O.$$

Le bleu d'azodiphényle possède la composition de la *violaniline*

que MM. Girard, de Laire et Chapoteau ont obtenue par oxydation de l'aniline pure. Il reste à voir s'il y a identité.

Si l'on fait agir le chlorhydrate de toluidine ou de naphtylamine sur l'azodiphényldiamine, on obtient des matières colorantes bleues analogues, très-probablement $C^{19}H^{17}Az^{3}$ et $C^{22}H^{17}Az^{3}$.

Les auteurs ont cherché, mais sans succès, à préparer l'*azoditolyldiamine* afin de soumettre celle-ci aux mêmes expériences.

Lorsqu'on traite par un courant d'acide azoteux la toluidine maintenue en fusion sur une solution concentrée de sel marin, elle se prend en une masse cristalline. Ce produit, lavé à l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune citron, ayant pour composition $C^{14}H^{15}Az^{3}$. Mais l'ébullition avec l'acide chlorhydrique le dédouble, avec dégagement d'azote, en crésylol et toluidine.

$$C^{14}H^{15}Az^{3} + H^{2}O = C^{7}H^{8}O + C^{7}H^{9}Az + Az^{2}.$$

Le produit obtenu est donc du *diazoamidotoluène* et non l'azoditolyldiamine cherchée.

Ce diazoamidotoluène fournit également des matières colorantes par l'action des monamines, mais les réactions paraissent très-complexes. L'action du chlorhydrate d'aniline devrait donner de la rosaniline, mais il ne s'en forme pas trace.

La *safranine* est une matière colorante rouge dérivée du goudron et pouvant remplacer le saflor dans la teinture de la laine et de la soie. Comme elle paraît dériver d'une azodiamine aromatique, les auteurs l'ont fait rentrer dans le cadre de leur étude. Ils ont eu entre les mains deux échantillons de safranine commerciale et un échantillon préparé par M. Ch. Girard.

Elle se trouve dans le commerce en pâte ou en poudre jaune-rouge. Pour en retirer la matière colorante pure, on l'épuise par l'eau bouillante. La liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement une substance confusément cristalline qu'on purifie par plusieurs cristallisations. Mais à chaque cristallisation, le sel devient plus soluble et cristallise moins bien. Cette altération tient uniquement à une élimination d'acide chlorhydrique, aussi les eaux mères donnent-elles un précipité cristallin par l'addition de cet acide; cette addition doit toujours être faite si l'on veut obtenir un sel normal.

Le *chlorhydrate de safranine*, séché à 100°, renferme d'après les analyses de six produits différents :

$$C^{20}H^{21}Az^{4}Cl \quad \text{ou} \quad C^{21}H^{21}Az^{4}Cl.$$

Il est en petits cristaux rougeâtres, solubles dans l'alcool. Ses solutions sont d'un jaune-rouge intense. D'après les analyses des autres sels, c'est cette seconde formule qui est la bonne.

Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{20}Az^{4}.HCl)^{2}PtCl^{4}$ forme une poudre cristalline jaune, à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La *base libre* est soluble dans l'eau, aussi ne peut-on la précipiter par un alcali. En traitant la solution du chlorhydrate par de l'oxyde d'argent, on obtient une solution jaune-rouge qui dépose après évaporation des cristaux ressemblant au chlorhydrate. Séchés à 100°, ces cristaux prennent un éclat mordoré. La safranine libre est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'*azotate* $C^{21}H^{20}Az^{4}.HAzO^{3}$ cristallise par le refroidissement en belles aiguilles rouge-brun, peu solubles à froid dans l'eau, un peu plus dans l'alcool froid. Il est moins soluble que le chlorhydrate.

Le *picrate* $C^{21}H^{20}Az^{4}.C^{6}H^{3}(AzO^{2})^{3}O$ forme des aiguilles brunes, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, et se précipitant par l'addition d'acide phénique à la solution des sels précédents.

Le *bromhydrate* se précipite de même en aiguilles microscopiques par l'addition d'acide bromhydrique au chlorhydrate. Par l'addition d'eau bromée au chlorhydrate, on obtient un précipité cristallin rougeâtre, soluble à l'ébullition et se déposant en aiguilles métalliques vertes par le refroidissement.

L'*iodhydrate* s'obtient comme le bromhydrate.

Le *sulfate de safranine* est assez soluble et cristallise en fines aiguilles. Il en est de même de l'*oxalate*, un peu moins soluble.

L'*acétate* cristallise mal.

Tous ces sels présentent une réaction caractéristique. Leur solution devient violette, puis bleue et finalement verte, par l'addition d'acide chlorhydrique concentré, ou mieux d'acide sulfurique. Par l'addition d'eau à la solution sulfurique, on observe les changements de couleur inverses.

D'après une notice de M. Mène (1), la safranine s'obtient par des traitements successifs de l'aniline par l'acide azoteux et par l'acide arsénique. D'après M. Ch. Girard, ce sont surtout les produits supérieurs de l'aniline qui se prêtent à cette préparation.

Le rendement est toujours très-faible, car il se forme beaucoup de produits secondaires; le mieux est d'employer l'acide chromique comme oxydant. Les auteurs n'ont pas pu obtenir de safranine

(1) *Revue hebdomadaire de Chimie*, 29 février 1872.

avec l'*aniline pure*, ni avec la *toluidine solide*, ni enfin par un mélange des deux. Mais la *toluidine liquide*, bouillant à 198°, en a toujours fourni. La safranine paraît donc être uniquement un dérivé de la toluidine, et la formule $C^{21}H^{20}Az^{4}$ s'accorde avec cette opinion. Comme pour la rosaniline, la molécule de monamine se triple et trois atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'azote, tandis que 4 autres atomes d'hydrogène sont éliminés par oxydation :

$$3C^{7}H^{9}Az + HAzO^{2} = C^{21}H^{24}Az^{4} + 2H^{2}O$$
$$C^{21}H^{24}Az^{4} - 2H^{2} = C^{21}H^{20}Az^{4}.$$

Si l'on compare la formule de la safranine à celle de la mauvéine de M. Perkin $C^{27}H^{24}Az^{4}$, on est tenté de considérer cette dernière comme de la safranine phénylée. Dans le fait, la safranine fournit une matière colorante violette sous l'influence de l'aniline. En outre, d'après M. Perkin, la safranine s'obtiendrait comme produit secondaire dans la préparation de la mauvéine. Ces rapprochements ne sont, du reste, qu'hypothétiques, car la formule même de la mauvéine est encore douteuse.

Revue des brevets anglais.

2997. — *Traitement des eaux d'égouts*. H. Smith, 7 nov. 1871.

L'inventeur soumet les eaux d'égouts à une température inférieure à la température ambiante, il arrive ainsi à faire déposer une certaine quantité de matières solides et en solution. Il facilite ce résultat en ajoutant, soit avant, soit après le refroidissement, une certaine quantité de terre glaise ou de chaux.

3022. — *Composés chimiques*. T. Hyatt, 9 novembre 1871.

Les substances contenant un certain nombre d'équivalents d'eau de cristallisation, telles que le carbonate de soude cristallisé, l'alun, etc., sont séchées, réduites en poudre, puis soumises dans des moules à une pression hydraulique ou autre, de manière à diminuer considérablement leur volume et à en faciliter leur transport.

3034. — *Blanchiment*. W. C. Wright, R. Pendlebury et E. Ainsworth, 10 novembre 1871.

Il est décrit dans cette patente une disposition spéciale d'appareils permettant de répandre également à travers les effets le chlorure de chaux ou autres agents chimiques employés à cet usage.

3043. — *Solidification des pétroles, schistes et autres huiles.* J. H. Johnson, 10 novembre 1871.

Ce procédé consiste à mêler aux huiles, dans une proportion convenable, une solution de racine de saponaire, ou de feuilles de cette dernière; de bois de Panama ou bois de quillage, ou toutes autres matières ayant des propriétés saponifiantes, telles que le Gypsophilium strutium. Le transport de ces essences est rendu ainsi beaucoup plus facile. Il suffit, lors de leur purification, de les liquéfier avant de les soumettre aux traitements usités.

3055. — *Lubrefication.* P. M. Crane et G. Moir, 13 nov. 1871.

Cette patente a pour objet la préparation et l'application de carbures d'hydrogène retirés du goudron au graissage des machines. Ces huiles sont distillées à basse température, et ce sont les portions les plus lourdes qui sont seules employées.

3060. — *Utilisation des vidanges et des cendres.* W. H. Hughan, 13 novembre 1871.

Cette patente a pour but de compléter des patentes antérieures du même auteur.

Elle a trait à l'utilisation des vidanges et des cendres. Le mélange de ces matières est traité par du ciment de Portland ou une matière calcaire convenable. On obtient ainsi un engrais précieux pour lequel l'inventeur propose le nom « Huano ». Comme produits accessoires de cette fabrication, on obtient des phosphates, nitrates, etc.

3073. — *Révivification de l'indigo des eaux de teinture et d'impression.* F. A. Sawyer, 15 novembre 1871.

Le procédé indiqué dans cette patente provisoire consiste à chauffer la liqueur contenant l'indigo, préalablement étendue d'eau, et à ajouter ensuite un corps facilement oxydable. Après avoir agité la solution, on l'abandonne au repos jusqu'à ce que l'indigo se soit déposé au fond du vase. On décante l'eau claire et on neutralise l'acide par un alcali.

3080. — *Appareil pour la fabrication du chlore et du chlorure de chaux.* W. Henderson, 15 novembre 1871.

L'inventeur fait passer à 400° Fahrenheit sur des briques et dans des tuyaux disposés convenablement, formés d'un mélange de peroxyde de fer et de la quantité d'argile nécessaire, un mélange d'acide chlorhydrique et d'air.

Le mode opératoire préféré par l'auteur est le suivant :

On commence à faire arriver le gaz acide chlorhydrique seul sur de l'oxyde de fer jusqu'à ce que celui-ci soit bien chargé de chlore. On arrête alors le courant de gaz acide chlorhydrique qu'on dirige dans une autre chambre, et on fait arriver de l'air sec et chaud qui réoxyde le fer et déplace le chlore. Le chlore est dirigé dans des tubes à travers lesquels, au moyen d'un mouvement de rotation convenable des tubes ou d'une vis placée dans leur intérieur, circule en sens contraire de la chaux en poudre.

3085. — *Composés désinfectants.* R. A. Tilden, 15 nov. 1871.

Cette matière désinfectante est une combinaison de chlorure d'aluminium et de bromure d'aluminium. Les propriétés antiseptiques et désinfectantes de chacun de ces deux composés pris séparément se trouvent par leur mélange considérablement augmentées.

3095. — *Pavage.* A. P. Price, 16 novembre 1871.

L'invention consiste dans l'application au pavage de matériaux obtenus en mélangeant avec de l'asphalte, du goudron ou de la poix, les oxydes de fer artificiels obtenus comme résidus dans la fabrication de l'aniline par réduction de la nitrobenzine. Le mélange se fait dans la proportion de 20 0/0 à 40 0/0 d'asphalte ou de goudron pour 100 de résidu de fer.

3127. — *Fonte de fer.* T. Thomas, 18 novembre 1871.

Cette invention consiste à traiter les scories provenant du traitement du fer (haut fourneau, fours à puddler, etc.) dans des fours spéciaux, en présence de la chaux, en ayant soin d'injecter à un moment donné dans la masse un courant d'acide carbonique; on peut remplacer en partie le charbon par des hydrocarbures. Le fer est recueilli à la partie inférieure du four et peut être traité directement ou mélangé avec du « speigel », et produire ainsi de l'acier.

3130. — *Distillations.* S. H. Emmens, 18 novembre 1871.

3143. — *Soude et potasse.* J. Hall, T. Gibbe et C. Gelstharp, 21 novembre 1871.

Les procédés décrits dans cette patente relatent une suite de réactions permettant de transformer le chlorure de sodium ou de potassium avec l'acier sulfurique, en sulfate, réduisant le sulfate ainsi formé en sulfure, décomposant ce dernier de façon à produire du carbonate et de l'hydrogène sulfuré. L'hydrogène sulfuré est employé pour décomposer du sulfate de cuivre et mettre en liberté de l'acide sulfurique. Ce dernier sert à décomposer le chlorure de so-

dium ou de potassium et à fabriquer le sulfate qui sera réduit en sulfure, puis en hydrogène sulfuré et en soude ou potasse.

3180. — *Purification et clarification des jus et sirops.* J. V. P. Lagrange, 22 novembre 1871.

La clarification se fait en ajoutant de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux dans les jus ou sirops, et en précipitant et décomposant ainsi les matières organiques et les sels de chaux.

3183. — *Traitement des résidus acides et alcalins provenant de la fabrication du papier.* A. Annandale, 24 novembre 1871.

Cette patente indique deux procédés qui consistent :

1° A neutraliser les acides et les alcalis en mélangeant les résidus, puis, après avoir séparé les matières résineuses, à évaporer à sec la solution du nitrate de soude ainsi obtenu;

2° A évaporer, puis calciner directement la soude brute après en avoir retiré les résines, traiter le résidu par l'acide nitrique, puis purifier le nitrate de soude par cristallisation, ou le décomposer de nouveau pour produire de l'acide nitrique.

3192. — *Purification du chlore.* J. Hargreaves, 25 nov. 1871.

Les acides chlorhydrique et sulfurique sont enlevés au moyen de la chaux ou de la magnésie, le chlore libre est condensé dans les chambres contenant la chaux et transformé en hypochlorite. L'hypochlorite de chaux ainsi formé est décomposé par l'acide chlorhydrique, le chlore produit est enfin séparé des traces d'acide chlorhydrique entraîné en le faisant passer à travers une couche de bioxyde de manganèse.

3223. — *Préparation de couleurs.* M. G. R. Favières, 29 novembre 1871.

Cette invention consiste à remplacer l'huile, le miel et autres substances analogues employées actuellement dans la préparation des couleurs, par la glycérine.

3241. — *Purification de la paraffine.* J. Hodges, 30 nov. 1871.

La paraffine brute est fondue en pains, ces derniers sont abandonnés à un refroidissement lent. Il se forme ainsi des cristaux très-nets. Les pains sont alors placés sur un lit de matières poreuses et absorbantes, et maintenus dans une étuve à une certaine température (l'inventeur ne la précise pas). Les parties fluides ou ayant un point de fusion moins élevé que la paraffine s'écoulent,

il ne reste plus sur les pains que les cristaux de paraffine dans un état de pureté déjà très-satisfaisant.

3249. — *Traitement des corps gras.* FORTOU, 1er décembre 1871.

Le procédé décrit dans cette patente consiste à traiter les corps gras dans des vases isolés par un courant électrique.

3261. —*Fabrication de soude et de potasse caustique.* J. J. KNIGHT, 2 décembre 1871.

Le phosphate de chaux est d'abord converti par l'acide sulfurique en phosphate soluble. Celui-ci est transformé en phosphate de chaux bibasique, par l'addition d'une quantité égale de phosphate de chaux. Le phosphate bibasique est mélangé avec du chlorure de sodium ou de potassium et chauffé au rouge brillant pendant trois heures environ dans un four analogue à celui employé pour décomposer le sel marin par l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique se dégage; il est recueilli par les procédés ordinairement usités. Il reste dans le four un phosphate peu soluble de chaux et de soude ou de potasse. Pour en extraire la soude ou la potasse à l'état caustique, on le fait bouillir avec un lait de chaux. On peut encore le faire bouillir avec une solution de phosphate monocalcique. Les solutions caustiques sont évaporées ou saturées avec de l'acide carbonique pour produire du carbonate de soude. Le phosphate tricalcique résultant de ce dernier traitement est repris par l'acide sulfurique et ramené ainsi à l'état de phosphate acide de chaux pour subir les traitements indiqués précédemment.

On peut encore, au lieu de sécher le mélange de monophosphate de chaux ou de triphosphate de chaux à 300°, porter la température à 500° ou plus et produire ainsi du pyrophosphate de chaux; ce dernier est alors mélangé avec le chlorure de sodium ou de potassium; le tout est chauffé comme il a été dit plus haut. On fait alors passer un courant d'oxygène dans la masse; dans ce cas il se forme du chlore. Le résidu est constitué par un mélange de phosphate double de chaux et de soude auquel on fait subir le traitement déjà décrit.

3263. — *Purification du gaz.* W. MANN, 2 décembre 1871.

Il est décrit dans cette patente une disposition d'appareil permettant de forcer le gaz à purifier de traverser des couches de chaux et d'oxyde de fer et de le débarrasser ainsi des sulfures qu'il renferme.

Les entrées et les sorties sont disposées de manière à empêcher le gaz de monter; il est forcé de traverser la moitié des couches des corps absorbants en montant et la moitié en descendant.

3303. — *Fabrication de pâte à papier avec des fibres végétales.* W. Riddell, 7 décembre 1871.

Le bois ou les autres substances fibreuses sont imbibées ou abandonnées à une macération dans un lait de chaux. Les fibres sont ensuite blanchies soit au moyen du chlore gazeux, soit avec le chlorure de chaux. Pour cette dernière opération l'inventeur décrit un appareil spécial.

3311. — *Réduction de chlorures métalliques.* H. Larkin, 7 décembre 1871.

Le procédé décrit dans cette patente est le même que celui décrit dans la patente n° 1518 (1871).

Il se rapporte à la réduction des chlorures de manganèse, de nickel, de zinc, de cuivre, d'étain et d'argent.

3327. — *Briquet pour cigares.* H. G. Boston, 9 décembre 1871.

L'extrémité du cigare ou de la cigarette porte une composition qui prend feu par la friction sur une surface préparée. La composition est appliquée en deux couches. La première est formée de 22 parties de salpêtre, 3 p. de chlorate de potasse, 2 p. de gypse, 2 p. de craie, 6 p. de sciure de bois fine, 18 p. de charbon de bois, 10 p. de gomme, et assez d'eau pour former une pâte dont on enduit l'extrémité du cigare. Quand cette pâte est sèche, on y applique un autre mélange formé de 6 p. de chlorate de potasse, 2 p. d'oxyde de fer, 2 p. de bichromate de potasse et 3 p. de gélatine. Le frottoir est composé de 10 p. de phosphore amorphe, 16 p. de sulfure d'antimoine et 8 p. de gélatine.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les combinaisons de l'yttrium et de l'erbium,

par **MM. P. T. CLÈVE** et **HŒGLUND** (deuxième partie).

Sulfate double d'yttrium et de potassium. — Nous en avons obtenu deux :

1° $\left.\begin{matrix} Y^2 \\ K^6 \end{matrix}\right\} O^{10}.5SO^2$. — Ce sel cristallise d'une solution mixte, à équivalents égaux, de sulfate de potassium et de sulfate d'yttrium anhydre : on obtient après quelque temps des croûtes cristallines blanches. On y a trouvé 15,33 °/₀ d'yttrium et 26,95 de potassium (au lieu de 14,74 et de 27,99).

2° $\left.\begin{matrix} Y^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^5,3SO^2$. — Il reste dans les eaux mères du précédent et s'en dépose en aiguilles microscopiques anhydres. On y a trouvé 24,68 °/₀ d'yttrium et 16,32 de potassium (au lieu de 25,23 et de 15,97).

Sulfate d'erbium et de potassium $\left.\begin{matrix} Er \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^4.2SO^2$. — Il cristallise en croûtes dures et rougeâtres par l'évaporation, à une douce chaleur, d'une solution des deux sels, à équivalents égaux :

	Trouvé.	Calculé.
Erbium..............	29,84	29,62
Potassium............	20,69	20,37
Soufre...............	16,75	16,37.

Sulfate d'yttrium et de sodium $\left.\begin{matrix} Y^2 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^8.4SO^2 + 2H^2O$. — Poudre cristalline blanche, se déposant par l'évaporation spontanée d'une solution des deux sels à équivalents égaux. Ce sel est peu soluble dans l'eau et dans une solution saturée de sulfate de soude :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium..............	28,28	28,46
Sodium...............	7,09	7,06.

Sulfate d'yttrium et d'ammonium $\left.\begin{matrix}Y^2\\(AzH^4)^4\end{matrix}\right\}O^{10}.5SO^2+9H^2O$. — Ce sel se dépose en petites tables par l'évaporation spontanée d'une solution des deux sels à équivalents égaux :

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium...........	20,40	20,74	20,61
Soufre............	17,57	17,66	17,79
AzH^4.............	8,47	»	8,60.

Il perd $7H^2O$ à 100° (trouvé 14,91; calculé 14,01) et $3H^2O$ par l'exposition sur l'acide sulfurique (trouvé 6,34, calculé 6,00).

Séléniate d'yttrium $Y.O^2.SO^2+3H^2O$ (?). — L'oxyde d'yttrium se dissout facilement dans l'acide sélénique; la solution laisse déposer par la concentration de grands cristaux bien développés, très-solubles et perdant une partie de leur eau de cristallisation à l'air sec. Ce sel perd H^2O sur l'acide sulfurique (trouvé 7,19; calculé 6,95); il perd $1\frac{1}{2}H^2O$ à 100° (trouvé 10,90; calculé 10,42). Densité $=2,6770$.

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium	23,82 »	23,88
Sélénium	29,36 - 29,41	30,53.

Chromate d'yttrium. — L'oxyde d'yttrium se dissout facilement dans l'acide chromique concentré. La solution fournit par l'évaporation une masse saline très-soluble, qui n'a pas été analysée.

Le bichromate de potasse dissout l'hydrate d'yttrium, et, après quelque temps, il se dépose une poudre cristalline jaune ayant pour formule :

$$\left.\begin{matrix}Y^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4.4CrO^3+xH^2O.$$

L'eau n'a pas été déterminée, ce sel renfermant un peu d'hydrate d'yttrium.

Sulfite d'yttrium $Y.O^2.SO+H^2O$. — Lorsqu'on traite de l'hydrate d'yttrium, en suspension dans l'eau, par un courant d'acide sulfureux, on obtient une solution claire qui laisse déposer par la chaleur un précipité blanc, formé d'aiguilles microscopiques. Ce sel absorbe rapidement l'oxygène de l'air :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium	37,73	36,67
Soufre...............	19,62	20,02.

Sulfite d'erbium $Er.O^2.SO + H^2O$. — Il ressemble au sel précédent et s'obtient de même. Il a une couleur rosée :

	Trouvé.	Calculé.
Erbium..............	53,38	53,71
Soufre..............	14,90	15,12.

Sélénite d'yttrium $\left.\begin{matrix}Y^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^8.4SeO + 3H^2O$. — L'hydrate d'yttrium se dissout facilement dans une solution d'acide sélénieux, et la solution laisse déposer après peu de temps une poudre cristalline blanche. Le même composé se précipite lorsqu'on ajoute du sélénite acide de potassium à une solution d'azotate d'yttrium. Ce sel forme des prismes microscopiques aplatis, solubles dans les acides azotique et chlorhydrique. Chauffé, il perd son eau, ainsi que de l'acide sélénieux.

	Trouvé (moyennes).	Calculé.
Yttrium.............	24,90	24,74
Sélénium............	41,14	42,17
Eau.................	9,71	9,61.

Il perd toute son eau à 100-110°.

Sélénite d'erbium $\left.\begin{matrix}Er^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^8.4SeO + 3H^2O$.— Il a été préparé comme le sel précédent, auquel il ressemble :

	Trouvé.		Calculé.
Erbium...........	36,28	36,39	37,69
Sélénium.........	34,02	34,35	35,05
Eau..............	»	7,79	7,94.

Hyposulfate d'yttrium $Y.O^2.S^2O^4 + 6H^2O$. — On l'a obtenu par double décomposition entre le sulfate d'yttrium et l'hyposulfate de baryum. La solution, concentrée dans le vide, fournit des aiguilles incolores, assez longues, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Ce sel ne s'altère pas à l'air; exposé sur l'acide sulfurique, il perd $3H^2O$ (trouvé 17,61; calculé 16,37). On y a trouvé 18,74-18,83 d'yttrium; le calcul exige 18,74.

Hyposulfate d'erbium $Er.O^2.S^2O^4 + 6H^2O$. — Il ressemble au sel précédent, mais il ne perd que $1\frac{1}{2}H^2O$ sur l'acide sulfurique (trouvé 7,29; calculé 7,08). L'analyse a donné 29,58 °/₀ d'erbium, au lieu de 29,79.

Phosphates d'yttrium. — *a. Métaphosphate* $Y.O^2.2PO^2$. — On l'a obtenu en chauffant au rouge sombre de l'azotate d'yttrium avec de

l'acide phosphorique. Le résidu, lavé à l'eau, fournit une poudre cristalline pesante, insoluble dans l'eau et dans les acides.

L'analyse a donné 28,09 % d'yttrium et 28 % de phosphore, au lieu de 28,12 et de 28,21.

b. Pyrophosphate $\left.\begin{matrix}Y^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6.2P^2O^5+7H^2O$. — L'hydrate d'yttrium se dissout facilement dans l'acide pyrophosphorique, et la solution laisse déposer, après quelques jours, des agrégations sphériques blanches et dures. Ce sel perd $6H^2O$ sur l'acide sulfurique (trouvé 16,09; calculé 16,33) :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium..............	28,09	28,03
Phosphore...........	19,21	18,74
Eau.................	21,18	21,77.

c. Orthophosphate $Y^2.O^6.2PO+4H^2O$. — L'acide phosphorique, ajouté à une solution d'azotate d'yttrium, y produit un précipité volumineux amorphe, qui prend peu à peu un aspect cristallin lorsqu'il est exposé dans un endroit chaud :

	Trouvé.	Calculé.
Phosphore...........	13,98	13,86
Eau..................	16,52	16,09.

Phosphates d'erbium. — *a. Pyrophosphate*

$$\left.\begin{matrix}Er^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6,2P^2O^5+7H^2O.$$

Il ressemble au pyrophosphate d'yttrium. Il perd $3H^2O$ sur l'acide sulfurique et 3 autres molécules d'eau à 100° :

	Trouvé.		Calculé.
Phosphore........	15,86	»	15,18
Eau..............	17,48	17,20	17,63.

b. Orthophosphate $Er^2.O^6.2PO+2H^2O$. — Précipité volumineux, amorphe, rose, obtenu comme celui d'yttrium :

	Trouvé.	Calculé.
Phosphore...........	11,38	10,93
Eau..................	7,01	6,35.

Carbonate d'yttrium $Y.O^2.CO+H^2O$. — Poudre pesante blanche, indistinctement cristalline, qu'on obtient en faisant passer un courant de gaz carbonique à travers de l'hydrate d'yttrium en suspen-

sion dans l'eau. La solution ne contient que des traces insignifiantes d'yttrium :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium	45,24	44,21
CO^2	30,44	31,47.

Carbonate d'erbium $Er^3\left\{\begin{matrix}OH\\O^4.2CO\\OH\end{matrix}\right. + H^2O$. — On l'obtient comme le carbonate d'yttrium; c'est une poudre volumineuse qui se dessèche en fragments durs et rouges :

	Trouvé.	Calculé.
Erbium..............	67,12	66,48
CO^2................	17,06	17,17.

Carbonate double d'yttrium et de sodium $\left.\begin{matrix}Y^2\\Na^2\end{matrix}\right\} O^8.4CO + 4H^2O$. — Lorsqu'on verse une solution d'azotate d'yttrium dans une solution de carbonate de sodium, on obtient un précipité volumineux qui se transforme bientôt en une masse satinée de petits cristaux; les eaux mères ne contiennent que peu d'yttrium :

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium	34,06	34,20	34,12
Sodium...........	8,60	8,08	8,46
CO^2..............	31,33	31,08	32,39.

Ce sel semble contenir 12 molécules d'eau dont 8 se dégagent sur l'acide sulfurique. Ce sel peut être lavé à l'eau sans se décomposer.

Carbonate d'yttrium et d'ammonium $\left.\begin{matrix}Y^8\\(AzH^4)^4\end{matrix}\right\} O^{14}.7CO + 3H^2O$. — Une solution d'azotate d'yttrium produit, dans une solution de carbonate ammonique, un précipité volumineux qui se transforme dans un endroit chaud en cristaux microscopiques. Les eaux mères ne contiennent que des traces d'yttrium :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium..............	35,90	36,14
CO^2................	35,43	36,14
AzH^4...............	7,48	8,42.

L'azotate d'yttrium donne avec le carbonate de potassium un précipité volumineux qui se dissout bientôt dans un excès de carbonate potassique. On n'a pas examiné le sel double qui se forme ainsi.

L'azotate d'erbium donne, avec le carbonate ammonique et le

carbonate potassique, des précipités solubles dans un excès de carbonates alcalins. Ces carbonates doubles n'ont pas été analysés.

Acétate d'yttrium $2(Y.O.2C^2H^3O)+5H^2O$. — L'oxyde d'yttrium anhydre se dissout facilement dans l'acide acétique, et la solution laisse déposer des rhomboèdres incolores, très-solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide. A la température ordinaire, 100 part. d'eau en dissolvent 10p,14. L'acétate d'yttrium ne s'altère pas à l'air; à 100°, il perd son eau de cristallisation :

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium...........	27,36	»	27,48
Carbone..........	21,00	»	21,34
Hydrogène........	5,06	»	4,88
Eau..............	20,55 - 19,84		20,01.

Acétate d'erbium $Er.O^2.2C^2H^3O+3H^2O$. — Il forme des rhomboèdres d'une belle couleur rouge. 100 part. d'eau à la température ordinaire en dissolvent 16p,1 :

	Trouvé.			Calculé.
Erbium....	40,18	40,20	39,77	39,80
Eau.......	»	17,12	»	18,81.

Oxalate d'yttrium $Y.O^2.C^2O^2+H^2O$. — Poudre cristalline blanche soluble, à la température ordinaire, dans 7163 part. d'eau pure et dans 494p,6 d'eau acidulée (contenant 3gr,705 HCl par 100 cent. cub.). Cet oxalate se dissout aisément dans une solution concentrée d'oxalate de potassium, avec formation d'un sel double. L'oxalate d'ammonium ne dissout que des traces d'oxalate d'yttrium : 1 part. de ce dernier se dissout dans 1525 part. d'une solution saturée d'oxalate d'ammonium.

L'analyse de l'oxalate a donné 36,85 % d'yttrium; le calcul en exige 36,83.

Oxalate d'erbium $Er.O^2.C^2O^2+2H^2O$.—Précipité cristallin rose. Après avoir été séché sur l'acide sulfurique, il perd une molécule d'eau à 115-120°. Ce sel est insoluble dans l'eau pure, soluble dans 327 part. d'eau contenant 3gr,7 HCl par 100 centim. cubes, mais beaucoup moins soluble lorsqu'on ajoute de l'alcool à l'eau acidulée.

L'oxalate d'erbium, ainsi que le sel d'yttrium, retiennent de l'alcali lorsqu'ils sont précipités de solutions contenant des oxalates alcalins. L'oxalate d'erbium se dissout facilement dans une solution

saturée d'oxalate potassique ou d'oxalate ammonique, avec lequel il donne un sel double :

	Trouvé.	Calculé.
Erbium..............	48,52	47,83
Eau (à 100°)..........	7,31	7,58.

Oxalate double d'yttrium et de potassium

$$a.\ \left.\begin{matrix}Y^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^{14}.7C^2O^2+12H^2O.$$

Séché sur l'acide sulfurique, il renferme $2H^2O$. Une solution bouillante et saturée d'oxalate de potassium dissout l'oxalate d'yttrium et laisse déposer, par le refroidissement, de petites tables rhombiques ou hexagonales, décomposables par l'eau pure. Ce sel perd $10H^2O$ sur l'acide sulfurique (trouvé 14,79; calculé 13,32), et à 100°, $2H^2O$ (trouvé 2,27; calculé 2,67). L'analyse du sel anhydre a donné :

	Trouvé.		Calculé.
Yttrium...........	16,63	16,08	16,64
Potassium.........	27,44	27,79	28,08.

b. $\left.\begin{matrix}Y^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^8.4C^2O^2+H^2O$. — Il se précipite sous la forme d'une poudre amorphe blanche par l'addition d'azotate d'yttrium à une solution d'oxalate acide de potassium. On y a trouvé :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium	28,72	29,26
Potassium............	12,16	12,34.

Oxalate double d'erbium et de potassium

$$a.\ \left.\begin{matrix}Er^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^{14},7C^2O^2+12H^2O.$$

Séché sur l'acide sulfurique, il contient $6H^2O$. Il a été obtenu comme le sel correspondant d'yttrium. Il perd toute son eau à 130°.

	Trouvé.		Calculé.
Erbium...........	22,16	22,04	21,06
Potassium.........	21,01	»	22,95
Eau..............	15,77	15,66	15,75.

b. $\left.\begin{matrix}Er^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^8.4C^2O^2+H^2O$. — Précipité amorphe blanc, obtenu par l'addition de chlorure d'erbium à une solution d'oxalate neutre de potassium. On y a trouvé 42,96 % d'erbium et 9,89 de potassium (au lieu de 43,22 et de 9,91).

Oxalate d'erbium et d'ammonium

$$\left.\begin{matrix}Er\\(AzH^4)^6\end{matrix}\right\}O^6.4C^2O^2+5H^2O.$$

Une solution concentrée et bouillante d'oxalate d'ammonium dissout l'oxalate d'erbium; par le refroidissement, l'excès d'oxalate ammonique se dépose d'abord, puis le sel double, sous la forme d'une croûte grenue et cristalline. Les eaux mères retiennent une quantité notable d'erbium. Ce sel double perd $2H^2O$ sur l'acide sulfurique, et le reste à 106° :

	Trouvé.	Calculé.
AzH^4................	16,50	16,27
Erbium..............	16,40	17,13
Eau.................	13,31	13,56.

Succinate d'yttrium $Y.O^2.C^4H^4O^2+xH^2O$ ($x=5/4$ (?)). — Lorsqu'on mélange des solutions d'azotate d'yttrium et de succinate d'ammonium, et qu'on chauffe, il se dépose une masse volumineuse formée de petites aiguilles incolores. Les eaux mères retiennent très-peu d'yttrium :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium.............	30,85	30,85
Carbone.............	23,41	23,96
Hydrogène...........	3,53	3,24.

Succinate d'erbium $2(Er.O^2.C^4H^4O^2)+3H^2O$. — Lorsqu'on mélange des solutions de succinate d'ammonium et d'acétate d'erbium, il ne se sépare rien, même à l'ébullition; mais par l'addition d'alcool, il se précipite une poudre cristalline formée d'aiguilles microscopiques. C'est le succinate d'erbium. On y a trouvé 43,83 % d'erbium; le calcul en exige 44,29.

Tartrate d'yttrium $\left.\begin{matrix}Y^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^8.4C^4H^4O^4+6H^2O$. — Précipité cristallin blanc, formé de prismes microscopiques, très-peu soluble, qui s'obtient par l'addition d'un excès d'acide tartrique à une solution d'acétate d'yttrium :

	Trouvé.	Calculé.
Yttrium.............	20,71	20,89
Carbone.............	21,33	21,64
Hydrogène...........	3,42	3,38.

La plupart des sels d'yttrium et d'erbium renferment la même quantité d'eau de cristallisation que les sels correspondants de magnésium et de zinc. Les sulfates sont isomorphes avec le sulfate de cadmium, et il est très-probable que les platinocyanures cristallisent de la même façon que le platinocyanure de magnésium.

Par ces raisons, l'yttrium et l'erbium, qui d'ailleurs se rapprochent le plus du didyme, semblent appartenir au même groupe que le magnésium et les métaux voisins; mais, d'un autre côté, ils ne donnent pas les sulfates doubles caractéristiques de la série magnésienne

$$R''R'^2.O^4.2SO^2+6H^2O.$$

Il est, en outre, très-remarquable de voir que l'yttrium et l'erbium entrent dans une foule de combinaisons avec un poids atomique triple, ce qui semblerait indiquer qu'ils sont triatomiques. Malheureusement, nous n'avons pas pu isoler les métaux eux-mêmes, dont la chaleur spécifique eût pu trancher la question.

Si les oxydes ont pour formule R^2O^3 et les hydrates $R(OH)^3$, il faut admettre les mêmes formules pour les oxydes et hydrates de didyme et de cérium. Si le protoxyde de cérium est Ce^2O^3, l'*oxyde céroso-cérique* devient $\overset{IV}{Ce}O^2$, formule qui expliquerait le fait anormal qu'on ne connaît pas de sels cériques véritables, mais seulement des sels céroso-cériques.

Nous n'avons pas trouvé de méthode de séparation analytique des deux bases, yttria et erbine; mais il est bien facile de déduire leur poids dans une combinaison du poids atomique du mélange des deux oxydes (MO). On a en effet la formule

$$ErO = 240,19\frac{MO-75,7}{MO}.$$

D'après les déterminations de l'un de nous (M. Clève), le poids atomique des terres extraites des minéraux suivants :

		Teneur en oxyde d'erbium.
Fergusonite d'Ytterby est égal à.....	90,54	39,37 %
Nohlite (1) de Kongelf —	84,80	25,77
Euxénite d'Arendal —	90,62	38,97
Yttrotantalite de Kararfuet..........	80,08	13,14.

(1) Nouveau minéral, découvert par M. Nordenskjoeld. (*Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 178.)

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur les ferments appartenant au groupe de la diastase, par M. J. B. DUMAS (1).

La solution de borax coagule la levûre de bière, et le liquide qui surnage n'intervertit pas le sucre de canne, comme le ferait l'eau de levûre.

La solution de borax dissout les membranes albuminoïdes, celles par exemple qui se séparent du blanc d'œuf lorsqu'on le dissout dans l'eau.

Si l'on place de l'eau sucrée et de l'eau de levûre dans un tube, et le même mélange avec du borax dans un second tube, le premier offre bientôt les signes d'interversion, ce qui n'a pas lieu dans le second.

Le borax neutralise aussi l'action de la *synaptase*. Ainsi, si l'on ajoute une solution de borax à de la farine d'amandes douces délayée dans de l'eau, l'odeur de l'essence d'amandes amères ne se manifeste pas lorsqu'on mêle le liquide avec des amandes amères ou de l'amygdaline; en même temps, il ne se forme pas d'acide prussique, phénomènes qui se manifestent immédiatement en l'absence du borax.

Le borax neutralise l'action de la diastase. Il empêche la transformation de l'amidon en sucre sous l'influence de ce ferment. Le malt délayé dans l'eau fournit bientôt des quantités abondantes de glucose, si l'on chauffe à 70°; mais l'addition de borax arrête cette action. Avec le malt, l'eau et le borax, on observe seulement l'effet dû à la présence de traces de glucose, préexistant probablement dans le malt.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 295.

Le borax trouble aussi l'action de la *myrosine*. Délayée dans une solution de borax, la farine de moutarde noire ne développe que très-faiblement l'odeur de l'essence de moutarde, et celle-ci n'est due qu'à des traces d'essence toute formée; cette odeur n'augmente pas, comme avec l'eau pure.

Ainsi le borax, par une propriété aussi étrange qu'imprévue, neutralise l'eau de levûre, la synaptase, la diastase et la myrosine. L'auteur fera connaître ses effets sur la pepsine et les conséquences de ces réactions pour la théorie de ces ferments, bien différents de la levûre.

D'autres conséquences se déduisent de ces propriétés du borax qui pourrait bien exercer une action analogue sur quelques virus.

Sur la nature des éléments, par **M. J. A. GROSHANS** (1)
(Suite) (2).

La table suivante renferme dix produits de substitution chlorés des corps $C^pH^qO^r$ mentionnés dans le premier tableau. Cette table se distingue de la première en ce que la densité d est augmentée de 4 unités pour chaque atome de chlore. La densité d d'un corps $C^pH^qO^rCl^s$ est donc exprimée par la formule $d = p + q + r + 4s$. Il résulte de là, suivant l'auteur, que le chlore peut être envisagé comme formé par 4 atomes d'éléments inconnus.

De même, dans le tableau des composés bromés qui suit, la densité d pour les composés $C^pH^qO^rBr^s$ est exprimée par $d = p + q + r + 9s$. Il s'ensuit que le brome représente un composé de 9 atomes d'éléments inconnus.

Cet équivalent de point d'ébullition, comme l'appelle l'auteur, s'établit de même pour les autres corps simples. Pour l'iode, il est égal à 14; pour le soufre, à 2, et pour l'azote, à 3.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 689. — 1872, n° 14. Extrait des *Archives Néerlandaises*, 1871.
(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 213.



I. Produits de substitution chlorés.

Numéros.	Formule.	Point d'ébullition.	Densité de vapeur d observée.	Densité de vapeur d calculée.
1	$C^5H^9ClO^2$	150° Wurtz.	20,06	20
2	$C^5H^8Cl^2O^2$ Bichloracétine.	194°,5 L. Henry.	22,74	23
Chlorures de butyle et de butylène. — Produits de substitution de C^4H^{10} (éthyle).				
3	C^4H^9Cl	66° Pelouze.	16,96	17
4	$C^4H^8Cl^2$	122°,3 H. Kopp.	19,97	20
5	$C^5H^9ClO^2$ Chlorure de valéryle.	117°,5 Berthelot, Hofmann.	19,18	19
Aldéhyde butylique $C^4H^8O^2$.				
6	$C^4H^7ClO^2$	141° Chancel.	15,99	16
7	C^4H^7Cl	100° Chancel.	15,08	15
Toluène C^7H^8.				
8	$C^7H^6Cl^2$	206° Wicke.	20,80	21
9	$C^7H^5Cl^3$	236°,5 Cahours.	23,85	24
10	$C^7H^4Cl^4$	260° Kolbe.	26,82	27

II. Produits bromés.

Numéros.	Formule.	Point d'ébullition.	Densité de vapeur d observée.	Densité de vapeur d calculée.
1	$C^4H^8Br^2$	166° Wurtz.	30,60	30
2	$C^4H^7Br^3$	208-215° Caventou.	37,85	38
3	$C^4H^6Br^4$	235-240° Caventou.	45,55	46
4	C^7H^7Br	185°,3 Kekulé.	23,20	23
5	C^7H^7BrO	223° Kekulé.	23,44	24
6	$C^4H^7BrO^2$	205° Lourenço.	22,05	22
7	$C^6H^9BrO^2$	192°,5 Kekulé.	25,78	26
8	$C^4H^5BrO^2$	228-230° Kekulé.	20,44	20
9	$C^3H^4ClBr^3$	238° Reboul.	38,38	38
10	$C^3H^4Br^4$	251° Cahours.	42,71	43
11	$C^3H^3Br^5$	255° Cahours.	51,69	51
12	$C^3H^5Br^3$	217-218° Wurtz.	35,62	35
13	C^3H^6ClBrO	197° Reboul.	22,85	23
14	$C^3H^6Br^2O$	219° Berthelot.	27,64	28

Recherches sur la fermentation alcoolique, par M. J. B. DUMAS (1).

Il y a deux classes de ferments : les uns, dont la levûre de bière

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 277. — 5 août 1872.



est le type, se perpétuent et se renouvellent dans le liquide en fermentation; les autres, qui ont pour type la diastase, se détruisent quand ils exercent leur action.

L'auteur s'est borné, dans ce mémoire, à étudier l'action de la levûre de bière haute sur le sucre candi à 20 ou 25°. Quatre explications ont été proposées pour en rendre compte.

1° La théorie physiologique qui en fait une conséquence de la vie des cellules de levûre et un résultat du fonctionnement de cet organisme;

2° Celle qui, localisant le pouvoir destructeur du sucre, l'attribue au liquide contenu dans les cellules et que celles-ci laissent exsuder dans la liqueur sucrée;

3° La théorie de Berzelius, qui voit dans la fermentation une des applications de la force catalytique, c'est-à-dire une action de contact;

4° La théorie de M. Liebig, qui la considère comme une décomposition chimique produite par influence au moment où le ferment tombe en pourriture.

L'auteur examine : 1° si une action chimique quelconque, s'accomplissant au milieu d'un liquide sucré, peut ébranler la molécule du sucre et transformer celui-ci en alcool et acide carbonique; 2° si une portion du sucre en pleine fermentation peut transmettre à une autre portion de sucre le mouvement dont elle est animée; 3° si, pendant que la fermentation s'accomplit, d'autres actions chimiques peuvent se produire sous son influence et par entraînement.

L'appareil employé était un tube en U, à larges branches réunies par un tube capillaire. Dans l'une des branches, on plaçait la solution sucrée avec de la levûre fraîche; dans l'autre, une solution de sucre pur. Le tube capillaire était rempli par des solutions de glucose ou de sucre candi, par de la glycérine, du chlorure de carbone, du sulfure de carbone, du chloroforme ou par des solutions salines diverses, ou enfin par du mercure; le sucre contenu dans la seconde branche n'avait nullement fermenté; il ne s'était même pas interverti, quoique la fermentation eût été très-active dans la première branche.

La fermentation ne se communique donc pas par ébranlement, et il faut le contact direct de la levûre.

Dans une autre série d'expériences, qui ont conduit au même résultat, les deux colonnes de liquide (sucre pur et sucre avec le-

vûre) étaient séparées par une membrane de collodion de l'épaisseur d'une pelure d'oignon (moins de $\frac{1}{10}$ de millimètre).

Enfin, dans la partie inférieure d'un tube, on a mis 0gr,010 de levûre délayée dans 20 cent. cubes de solution sucrée, au cinquième, sur laquelle on a fait couler doucement, pour éviter le mélange, 20 cent. cubes de solution sucrée, au centième. Après vingt-quatre heures, la solution sucrée supérieure était restée limpide et n'offrait aucune trace de fermentation ni même d'interversion; dans la colonne inférieure, la fermentation suivait son cours.

L'auteur examine ensuite *si la fermentation peut être provoquée par une action chimique ou si elle peut provoquer cette action.* Dans aucune des expériences qu'il a tentées, il n'a pu provoquer de fermentation. Berzelius ayant admis que la fermentation est due à une action de contact, il était naturel d'essayer de la déterminer par un autre phénomène, également attribué à cette cause. L'expérience a été faite avec de l'eau oxygénée neutre. Celle-ci, après quatre jours de contact, ne produisit aucune inversion du sucre; il en fut de même lorsqu'on provoqua la décomposition de l'eau oxygénée par du peroxyde de manganèse. La glucose, dans les mêmes conditions, ne donne également pas trace de fermentation.

L'auteur s'est également assuré qu'il ne se forme pas trace d'ozone ni d'eau oxygénée dans l'acte de la fermentation.

La fermentation peut-elle être réglée? — Il semble qu'étant placée sous la dépendance de millions d'organismes microscopiques, la fermentation doive obéir à la loi des grands nombres et présenter des moyennes parfaitement semblables, dans des conditions semblables. Cette prévision s'est vérifiée et les expériences de l'auteur conduisent à cette conclusion que : dans des circonstances identiques, la durée de la fermentation est proportionnelle à la quantité de sucre, la levûre étant en excès, bien entendu.

Le nombre de cellules de levûre est d'environ 20 000 par millimètre carré, et de 2 772 000 par millimètre cube, et l'on peut dire que la force des cellules est telle que, pour décomposer 1 gr. de sucre en une heure, il faut 400 milliards de cellules.

Influence des gaz sur la fermentation. — On sait que la levûre peut supporter le contact de l'acide carbonique et de l'air sans perdre son pouvoir. L'expérience a montré qu'il en est de même pour l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'oxyde de carbone, le protoxyde d'azote, l'hydrogène protocarboné. Les cellules de levûre ne présentent d'ailleurs aucune modification après avoir séjourné plu-

sieurs jours dans ces gaz. La levûre qui avait séjourné dans l'hydrogène paraissait seulement un peu plus paresseuse; celle qui avait séjourné dans le protoxyde d'azote, un peu plus active.

Action des métalloïdes. — L'action de la levûre ne suscite aucun phénomène d'oxydation. Elle est plutôt réductrice ou hydrogénante. Ainsi le soufre dégage de l'hydrogène sulfuré en présence d'un liquide qui fermente.

Action des acides. — La levûre de bière possède toujours une réaction acide qui se manifeste de nouveau après quelques minutes, si on la neutralise par de l'eau de chaux; et ce n'est qu'après plusieurs neutralisations semblables qu'on obtient une neutralité un peu stable. Chaque gramme de levûre essorée exige pour atteindre ce point une quantité d'eau de chaux qui saturerait 0^{cc},003 d'acide sulfurique normal. L'équivalent acide de cette levûre se représente donc par $\frac{3}{1000}$ de son poids d'acide sulfurique monohydraté; mais ce chiffre peut descendre à $\frac{25}{10000}$.

L'acidité de la levûre peut-elle être augmentée ou diminuée sans que son pouvoir en soit altéré? Les acides mis en expérience étaient les acides sulfurique, sulfureux, azotique, phosphorique, arsénieux, borique, acétique, oxalique et tartrique. L'addition d'un de ces acides à faible dose n'a hâté ni le départ de la fermentation, ni sa fin. Elle a souvent arrêté la destruction du sucre. En général, lorsqu'on a ajouté 100 fois l'équivalent de l'acide contenu dans la levûre, la fermentation ne s'est pas manifestée. Cependant l'acide chlorhydrique et l'acide tartrique, même à cette dose, ne l'ont pas complétement supprimée, et pour ce dernier il a fallu ajouter 200 équivalents pour produire cet effet. Dix équivalents de ces divers acides suffisent pour que la fermentation, devenue traînante, s'arrête.

Action des bases. — On a fait des expériences comparatives avec des quantités d'ammoniaque équivalentes à 1, 2, 3, 4, 8, 16 et 24 fois l'acide de la levûre. Lorsque la quantité d'ammoniaque était de quatre fois cet équivalent, la fermentation ne s'est guère modifiée; lorsque la dose d'ammoniaque s'élevait à 8 ou 16 fois cette quantité, la fermentation a été plus lente à s'établir. Avec 24 équivalents d'ammoniaque, la fermentation ne s'est pas manifestée. On n'a trouvé dans les liquides fermentés ni acide nitrique, ni acide nitreux.

Si l'on ajoute de la chaux ou de la magnésie en quantité égale au poids de la levûre, il n'y a pas de fermentation; c'est ce qui

explique la facile conservation du sucre à l'état de sucrate. Les oxydes de zinc, de fer, de plomb n'entravent pas la fermentation.

Le carbonate de soude, ajouté en poids égal à la levûre, n'arrête pas la fermentation et se transforme en partie en bicarbonate. Avec 7 fois cette quantité, la fermentation ne se manifeste pas et le sucre n'est pas intervèrti.

Action des sels. — Les sels ont été employés en solution saturée à froid et dans le rapport de 30 à 40 gr. pour 1 gr. de levûre. Après trois jours de contact, le liquide a été décanté et la levûre a été mise en présence du sucre. Voici les résultats qu'ont fournis les sels :

Action exercée par la levûre de bière sur le sucre après 3 jours de contact avec les solutions saturées des sels suivants :

1° Fermentation totale du sucre, plus ou moins rapide :

Sulfate de potasse.	Sulfate de soude.
Chlorure de potassium.	Bisulfite de soude.
Phosphate de potasse.	Pyrophosphate de soude.
Sulfovinate de potasse.	Lactate de soude.
Sulfométhylate de potasse.	Phosphate d'ammoniaque.
Hyposulfate de potasse.	Sulfate de magnésie.
Hyposulfite de potasse.	Chlorure de calcium.
Formiate de potasse.	Phosphate de chaux.
Tartrate de potasse.	Sulfate de chaux.
Bitartrate de potasse.	Chlorure de strontium.
Sulfocyanate de potassium.	Alun.
Cyanoferrure de potassium.	Sulfate de zinc.
Cyanoferride de potassium.	Sulfate de cuivre au $\frac{1}{40.000}$.

2° Fermentation partielle, plus ou moins ralentie :

Bisulfite de potasse.	Borax.
Nitrate de potasse.	Savon blanc.
Butyrate de potasse.	Nitrate d'ammoniaque.
Iodure de potassium.	Tartrate d'ammoniaque.
Arséniate de potasse.	Sel de Seignette.
Sulfite de soude.	Chlorure de baryum.
Hyposulfite de soude.	Sulfate ferreux au $\frac{1}{550}$.
Hyposulfite de potasse.	Sulfate manganeux $\frac{1}{550}$.

3° Interversion plus ou moins avancée du sucre, sans fermentation :

Azotite de potasse.	Sel marin.
Chromate de potasse.	Acétate de soude.
Bichromate de potasse.	Sel ammoniac.
Nitrate de soude.	Cyanure de mercure.

4° Ni interversion, ni fermentation :

Acétate de potasse. Cyanure de potassium. Monosulfure de sodium.

Que le cyanure de potassium et le sulfure de sodium détruisent l'action de la levûre, on ne saurait en être surpris; mais l'influence de l'acétate de potasse est plus remarquable. Cette propriété explique l'emploi fait par M. Sace de l'acétate de potasse pour la conservation des viandes.

Certains sels présentent des phénomènes chimiques d'un haut intérêt. Les sulfites et hyposulfites de soude, le sulfocyanate de potassium fournissent par une fermentation qui tantôt s'arrête en chemin, tantôt se poursuit jusqu'à son terme, une liqueur alcoolique qui, étant distillée en présence de potasse, donne de l'alcool contenant de l'aldéhyde et une matière odorante rappelant l'odeur de fruitier. Cet alcool se trouble par l'addition d'eau. Avec l'hyposulfite de potasse, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et le produit qui accompagne l'alcool exhale l'odeur d'ail (1).

Le sulfate de cuivre, à la dose de $\frac{1}{2000}$, détruit le pouvoir de la levûre, mais il ne trouble nullement la fermentation à la dose de $\frac{1}{40000}$.

Résumé. Aucun mouvement chimique excité dans une liqueur sucrée n'a paru capable d'amener la conversion du sucre en alcool et acide carbonique. Les mouvements produits par la fermentation elle-même ne sont transmis à distance sensible ni à travers un liquide quelconque, ni à travers une membrane mince, ni même d'une couche à l'autre de deux liquides superposés.

L'opinion de Berzelius est contredite par ce fait que, dans un grand nombre de cas, et sous l'influence de certains sels, la levûre, le sucre et l'eau peuvent rester en présence sans qu'il y ait fermentation, quoique le sucre ait été interverti d'abord par la levûre, comme à l'ordinaire.

La fermentation simple constitue un phénomène susceptible d'être régularisé et mesuré, à la manière d'une réaction chimique. Sa durée est exactement proportionnelle à la quantité de sucre contenue dans la liqueur.

Sa marche est plus lente dans l'obscurité. Elle est plus lente aussi dans le vide.

Pendant la fermentation, il ne se produit pas d'oxydation; au contraire, le soufre est transformé en hydrogène sulfuré.

Les gaz neutres ne modifient pas le pouvoir de la levûre.

(1) M. Gayon, qui a aidé M. Dumas dans ces recherches, poursuit l'étude de ces produits.

Les acides, les bases, les sels peuvent exercer une influence accélératrice, retardatrice, troublante ou destructive. L'action accélératrice est rare.

Les acides très-affaiblis ne changent pas le pouvoir de la levûre; mais à dose élevée, ils le détruisent.

Les alcalis très-affaiblis ne le changent pas; mais à dose élevée, ils le détruisent.

Les carbonates alcalins ne l'empêchent qu'à dose très-élevée. Les carbonates terreux ne l'empêchent pas.

Le silicate de potasse, le borate de soude, le savon, les sulfites, les hyposulfites, le tartrate neutre de potasse, l'acétate de potasse permettent l'analyse physiologique de la levûre et de sa manière d'agir, de même que certains sels neutres ont permis l'analyse du sang.

La fermentation alcoolique peut donc être étudiée comme une action chimique quelconque. Les agents ou les forces chimiques ordinaires peuvent, sinon la faire naître, du moins en modifier les résultats.

Les changements qu'éprouvent les cellules de la levûre lorsqu'elles sont soumises à l'action de divers agents ne laissent guère de doute sur le rôle de la levûre. Lorsque la fermentation est activée, par le bitartrate de potasse par exemple, les cellules de levûre sont nettes, bien circonscrites, remplies d'une matière plastique renfermant des corpuscules brillants très-mobiles; elles émettent des bourgeons nombreux. La fermentation est-elle languissante, ce qui arrive sous l'influence des sels de fer et de manganèse, par exemple, les cellules paraissent contractées, framboisées, grenue, ridées, sans bourgeons récents. La fermentation est-elle nulle, comme c'est le cas par l'addition de cyanure de potassium ou de fortes doses d'acides ou d'alcalis, les parois des cellules sont amincies, leur intérieur est diffus, les points brillants sont immobiles et aucun bourgeon ne s'est développé.

CHIMIE MINÉRALE.

Purification de l'acide chlorhydrique, par M. H. HAGER (1).

M. Bollendorf a recommandé l'emploi du chlorure stanneux pour

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 418.



enlever l'arsenic à l'acide chlorhydrique brut, et de filtrer après quelques heures sur de l'amiante pour séparer l'arsenic précipité. L'arsenic est, à la vérité, entièrement précipité; cependant si la séparation par le filtre n'a pas été très-nette, l'acide redistillé n'est pas tout à fait exempt d'arsenic. De toute façon, l'acide redistillé renferme du chlorure stannique qui distille facilement avec l'acide chlorhydrique. Le moyen le plus rapide pour obtenir l'acide pur, moyen déjà recommandé par Duflos, consiste à l'étendre d'eau jusqu'à la densité de 1,13; s'il renferme de l'acide sulfureux, on y ajoute une petite quantité de peroxyde de manganèse. On y place alors des lames de cuivre bien décapées et on laisse digérer pendant vingt-quatre heures vers 30°; après ce temps, on nettoie les lames de cuivre avec du sable grossier et on les replace dans l'acide. Après un jour, tout l'arsenic s'est précipité sur le cuivre, le chlore a été enlevé et le chlorure ferrique transformé en chlorure ferreux. En outre, si l'acide chlorhydrique renferme du thallium, celui-ci se trouve également précipité. Pendant la redistillation de l'acide, il est bon de placer de la tournure de cuivre dans la cornue pour empêcher le chlorure ferreux de se transformer en chlorure ferrique, qui distille facilement avec l'acide.

Même sujet, par **M. Th. DIEZ** (1).

L'auteur étend l'acide jusqu'à ce qu'il ait pour densité 1,13 à 1,14; il le sature d'hydrogène sulfuré, filtre après vingt-quatre heures sur un double filtre de papier, puis distille l'acide en changeant de récipient lorsque le produit distillé est exempt d'hydrogène sulfuré. Vers la fin de la distillation, il faut encore de temps en temps changer de récipient en essayant l'acide distillé avec le sulfocyanate de potassium pour voir s'il contient du fer, et rejeter la dernière portion si celle-ci donne la coloration rouge caractéristique.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'ozone, par **M. P. THENARD** (2).

Ce procédé repose sur l'action oxydante qu'exerce l'ozone sur l'acide arsénieux. Dans le flacon d'oxygène ozoné, on verse d'abord un petit excès d'une solution titrée d'acide arsénieux, on agite pour

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 419.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 174.

opérer la réaction et on la complète par une solution également titrée de permanganate de potasse.

Les causes d'erreur se réduisent à trois, qui peuvent provenir de la présence de l'acide nitrique, de l'acide nitreux et, surtout, de l'eau oxygénée.

1° L'acide nitrique au cinquantième n'altère pas le titrage par le permanganate.

2° L'acide nitreux décolore le permanganate; il agit donc comme l'acide arsénieux, et ne pourrait en conséquence que rabaisser le titre de l'ozone; sa présence est du reste peu probable.

3° L'eau oxygénée, loin d'oxyder l'acide arsénieux, décolore le permanganate et, à l'instar de l'acide nitreux, elle rabaisse le titre de l'ozone (1). Du reste, l'auteur n'a pas trouvé dans son ozone assez d'eau oxygénée pour décolorer une goutte de permanganate diluée dans 10cc d'eau.

Une dernière cause d'erreur était possible, c'est celle qui serait due à une action continuatrice, comme celle qui se remarque dans la décoloration de l'indigo, qui se continue même lorsque le papier ozonoscopique n'accuse plus la présence de l'ozone. L'auteur s'est assuré que l'oxydation de l'acide arsénieux ne présente rien de semblable. En résumé, le procédé de l'auteur ne présente qu'un défaut, celui de doser à *minima*.

Dans le flacon renfermant l'ozone, on verse 10, 12 ou 15 centimètres cubes d'acide arsénieux préparé de telle sorte que 1 centimètre cube exige 1 milligr. d'oxygène pour se transformer en acide arsénique. On agite fortement à trois ou quatre reprises, puis on ajoute 30cc environ d'acide sulfurique au centième, et l'on procède au titrage par le permanganate (fournissant 2 milligr. d'oxygène par centimètre cube).

Sur le pouvoir décolorant de l'ozone concentré, par M. A. HOUZEAU (2).

L'auteur a trouvé que, dans la décoloration de l'indigo par l'ozone, il se forme de l'eau oxygénée (reconnue par l'action de l'acide chromique en présence de l'éther). Ce peroxyde d'hydrogène

(1) Dans une petite note spéciale, l'auteur attire l'attention sur ce fait qu'à une basse température l'eau oxygénée décolore le permanganate sans produire de dégagement d'oxygène. Celui-ci reste combiné et ne se dégage que lorsque le mélange revient à la température ambiante.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV p. 349.

est doué également de propriétés décolorantes : c'est ce qui explique pourquoi l'indigo continue à se décolorer même lorsque l'ozone a été complétement détruit (l'auteur estime que le pouvoir décolorant de l'ozone dépasse 40 fois celui du chlore).

Si l'on rapproche la formation de l'eau oxygénée sous l'influence de l'ozone, de celle de l'aldéhyde par l'action de l'ozone sur l'alcool, on peut la regarder comme le résultat d'une déshydratation partielle ($2HO-H=HO^2$) plutôt que comme une oxydation.

Préparation de l'ozone au moyen d'un nouveau mode de production des effluves électriques, par **M. A. BOILLOT** (1).

L'auteur emploie le charbon comme conducteur de l'électricité. La surface extérieure d'un tube de 32^{cm} de longueur sur 14^{mm} de diamètre a été recouverte, sur une longueur de 29^{cm}, d'une couche de coke pulvérisé rendu adhérent par une couche de gélatine. Dans ce tube, on en a glissé un autre de 8^{mm} de diamètre et de 29^{cm} de longueur, fermé aux deux bouts et recouvert de même de coke pulvérisé. Les surfaces de ces tubes furent mises en communication avec les pôles d'une bobine, en rapport avec 4 éléments Bunsen, tandis que l'espace annulaire entre les tubes était traversé par un courant d'oxygène, comme dans l'appareil de M. Houzeau. La production d'ozone a été très-considérable. On pourrait remplacer le tube intérieur par une tige de charbon de cornue.

Sur le fluoborate de potassium, par **M. Fr. STOLBA** (2).

Lorsqu'on fait digérer du fluorure de calcium porphyrisé avec de l'acide borique cristallisé et de l'acide chlorhydrique du commerce, vers son point d'ébullition, il se dissout peu à peu. Pour 156 gr. de fluorure de calcium pur, l'auteur emploie 62 gr. d'acide borique et 327 gr. d'acide chlorhydrique à 33 °/₀ HCl, étendu de la moitié de son volume d'eau. Après quelques heures de digestion à chaud, on laisse refroidir, on étend d'un demi-volume d'eau et l'on filtre sur un filtre de papier protégé par un filtre de toile. Pour transformer le liquide acide en fluoborate de potassium, on l'additionne d'une solution d'azotate ou de chlorure de potassium saturée à chaud aussi longtemps qu'il se forme un précipité. On recueille celui-ci, on le lave et on l'exprime. On le délaye de nouveau dans

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 214.
(2) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 395.

de l'eau et on le lave, puis, après une nouvelle expression, on le fait cristalliser dans de l'eau bouillante additionnée d'ammoniaque. On répète au besoin cette opération. Les proportions ci-dessus donnent 35 gr. de fluoborate de potassium. Ce sel se dissout à 20° dans 223 parties d'eau. C'est une poudre cristalline brillante (système orthorhombique). On obtient les cristaux les plus nets par l'évaporation lente de la solution aqueuse. Densité = 2,5 à 2,6.

La solution récente de fluoborate de potassium est neutre au tournesol, mais, après quelque temps, elle manifeste une réaction acide ; si on la neutralise alors exactement par une liqueur alcaline titrée, elle redevient acide après un certain temps; ce phénomène se manifeste ainsi plusieurs fois. Si l'on opère à chaud, cette décomposition est beaucoup plus rapide. Ces faits s'observent dans des vases de platine aussi bien que dans des vases de verre; la silice de ce dernier est donc sans influence. Il est probable que le sel se décompose en fluorure de potassium et acide fluoborique libre; pendant l'évaporation, ces corps s'unissent de nouveau pour régénérer le fluoborate.

Si l'on chauffe le fluoborate de potassium dans un petit tube, il décrépite, puis fond en un liquide limpide qui donne une masse laiteuse par le refroidissement. Si l'on chauffe au delà du point de fusion, le sel émet du fluorure de bore et laisse un résidu déliquescent de fluorure de potassium.

Introduit dans la flamme, le fluoborate de potassium la colore d'abord en vert, puis, quand il ne reste plus que du fluorure de potassium, en violet.

L'acide fluosilicique décompose le fluoborate de potassium en fluosilicate et acide fluoborique. Si l'on fait agir à chaud une solution chlorhydrique de silice sur le fluoborate de potassium en solution aqueuse, il se dépose du fluosilicate de potassium.

Extraction du rubidium des cendres de betteraves, par M. E. PFEIFFER (1).

Le procédé décrit par l'auteur ne diffère guère de celui décrit par M. Grandeau. Nous n'extrairons donc du travail de l'auteur que ce qui est relatif à la teneur de ces cendres en rubidium et autres métaux alcalins. D'après des déterminations directes, 1 kilogr. de cendres contient en moyenne 1gr,75 de chlorure de rubidium.

(1) *Archiv für Pharmacie*, t. CC, p. 100.

Or 1 hectare fournit, dans le nord de la France, 45 000 kilogr. de betteraves (1) donnant $145^k,75$ de cendres qui renferment 255 gr. de chlorure de rubidium, $84^k,4$ de chlorure de potassium et $32^k,153$ de chlorure de sodium : ces chlorures sont dans le rapport de 1 à 331 et à 126.

Sur l'extraction du tellure, par M. V. SCHRŒTTER (2).

L'auteur effectue comme il suit l'extraction du tellure des schlichs tellurifères de Nagyág (Transylvanie). On traite d'abord, comme l'a recommandé M. A. Lœwe, le schlich par de l'acide chlorhydrique étendu, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide carbonique, puis l'on chauffe et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré qui n'agit que sur les sulfures, sans dissoudre de tellure, ni d'or et d'argent. Quand il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré, on décante et on lave le résidu à l'acide et à l'eau bouillante. Après ce traitement, le résidu constitue environ les 38 centièmes du schlich mis en expérience. En traitant ce résidu par l'eau régale, on dissout facilement le tellure et l'or. Lorsque la masse est devenue blanche et qu'elle ne cède plus d'or, on la lave à l'acide chlorhydrique; elle ne renferme plus alors que du sable avec les chlorures d'argent et de plomb, un peu d'oxychlorure d'antimoine et d'acide tellureux, qui nécessiterait une trop grande quantité de HCl pour être enlevé complétement.

Pour retirer l'or de la solution, on le réduit par le sulfate ferreux, puis on précipite le tellure par le zinc. Il vaut encore mieux étendre un peu la solution, la faire bouillir et précipiter l'or par des lames de plomb; comme il y a déjà du chlorure de plomb en dissolution, on n'introduit ainsi aucun élément nouveau dans la manipulation.

Le résidu renfermant encore du tellure est traité ensuite par une lame de zinc, en présence d'acide chlorhydrique étendu. On décante, on sèche la masse solide et on la chauffe au rouge sombre, de manière à volatiliser le chlorure de zinc qui l'imprègne; la poudre métallique réduite se réunit en globules faciles à séparer par lévigation. Ces globules, traités par l'acide sulfurique concentré, lui cèdent facilement l'argent; l'extraction du tellure ne présente plus alors de difficulté.

(1) Cette quantité de betteraves fournit 2650 kil. de sucre et 1325 kil. de mélasse donnant 318 litres d'alcool à 36°.

(2) *Wiener Akad. Bericht*, 1872, p. 89 et 135.

Des essais faits pour séparer le tellure des métaux précieux par fusion avec du carbonate de potasse et du charbon, n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants. Mais si l'on traite le schlich, purifié comme il a été dit plus haut, par une solution de soude caustique et qu'on évapore à sec, sans faire fondre la masse, le tellure s'unit au sodium et la combinaison peut être enlevée par des lavages à l'eau ; mais une portion du tellure reste toujours dans la masse. Si, comme on peut l'espérer, on arrive à une séparation plus complète par ce procédé, celui-ci deviendra facilement applicable sur place.

Sur quelques combinaisons du thallium, par M. S. M. JŒRGENSEN (1).

Iodure thallosothallique. — Strecker a remarqué que l'iodure de potassium donne dans les sels thalliques, additionnés d'acide tartrique et d'ammoniaque, un précipité noir exempt d'iode libre et d'iodure d'azote ; il l'a regardé comme de l'iodure thallique. Si l'on opère sur des solutions étendues, le précipité est cristallin (tables rhombiques microscopiques, de 80° 30′ et de 99° 30′). Ce composé laisse de l'iodure thalleux jaune lorsqu'on le chauffe à 110°. L'alcool bouillant le décompose en se colorant en jaune et en donnant un dépôt de TlI, l'iodure de potassium agit de même. La composition de ces cristaux se rapproche de la formule $Tl^3I^4 = 5TlI.TlI^3$.

Le protoiodure de thallium se dissout dans l'acide iodhydrique chaud additionné d'iode ; la solution d'un jaune-rouge, évaporée à 70°, laisse un résidu cristallin formé par la combinaison précédente. Celle-ci se produit aussi lorsqu'on fait digérer le protoiodure de thallium avec une solution alcoolique ou éthérée d'iode.

Periodure de thallium et de cuprotétrammonium. — Lorsqu'à une solution étendue et tiède de sulfate cuprammonique on ajoute peu à peu la solution de protoiodure de thallium dans l'acide iodhydrique additionné d'iode, on obtient de longues aiguilles brunes et brillantes qu'il faut laver rapidement avec un peu d'eau. Un lavage prolongé les décompose. Ces cristaux se dissolvent dans l'alcool ; l'ammoniaque les décompose. Chauffés à 120°, ils laissent un résidu d'iodure thalleux et d'iodure cuivreux. Ces cristaux renferment $4AzH^3.CuI^2, 2TlI^3$.

Chloromercurate de thallium : $TlCl.HgCl^2$. — M. Castanjen a

(1) *Journal für praktische Chemie.* Nouvelle série, t. VI, p. 82. — 1872, n° 12.

décrit ce sel en lui assignant la formule tout à fait invraisemblable $2TlCl.HgCl^4$.

Periodure de thallium et de tétréthylphosphonium : $P(C^2H^5)^4I.TlI^3$. — On ajoute une solution alcoolique d'iodothallate de potassium à une solution alcoolique chaude d'iodure de tétréthylphosphonium; il se sépare immédiatement des aiguilles écarlates qu'on lave à l'alcool et à l'eau. Cette combinaison ne perd pas de poids à 108°; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. L'ammoniaque en sépare de l'hydrate thallique.

La combinaison correspondante de *tétréthylammonium* est tout à fait semblable.

Periodure de thallium et de triéthylsulfine : $S(C^2H^5)^3I.TlI^3$. — Se prépare comme la combinaison précédente, à laquelle elle ressemble. L'auteur espérait, en préparant cette combinaison, arriver à un rapprochement entre le bismuth et le thallium; mais le bromure correspondant de bismuth et de triéthylsulfine renferme $3S(C^2H^5)^3Br$, $2BiBr^3$; l'iodure correspondant est en lamelles hexagonales ou en aiguilles écarlates $2S(C^2H^5)^3I$, $3BiI^3$.

Periodure de thallium et de tarconium : $C^{12}H^{12}AzO^3I.TlI^3$. — Cristaux écarlates, obtenus par le mélange des solutions alcooliques chaudes d'iodure thallico-potassique et d'iodure de tarconium.

Sur le sulfate ferroso-ammonique, par M. E. FLEISCHER (1).

M. Rheineck a annoncé que ce sel cristallise avec 5 molécules d'eau (2) : $S^2O^8Fe(AzH^4)^2 + 5H^2O$, tandis qu'on admettait qu'il en renferme 6. Ce point a une certaine importance au point de vue de l'analyse, car ce sel double est employé pour titrer les solutions de permanganate de potassium. L'auteur a donc soumis ce sel double à de nouvelles analyses qui viennent confirmer l'ancienne formule à $6H^2O$. Nous passons les détails des analyses, ainsi que les réflexions de l'auteur.

Sur l'extraction du thallium, par M. Max. SCHAFFNER (3).

Ce procédé d'extraction du thallium des boues des chambres de condensation, dans la fabrication de l'acide sulfurique, ne présente

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. v, p. 437. — 1872, n° 10.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvi, p. 240.
(3) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. ccv, p. 55.

absolument rien de nouveau, car c'est le procédé qui a servi à tous ceux qui ont retiré le thallium de ces boues.

Analyse du fer météorique d'Ovifak, par M. WŒHLER (1).

Cette météorite, la plus volumineuse qu'on ait jamais trouvée, a été découverte par M. Nordenskjoeld, sur les côtes du Groenland. Le bloc le plus considérable doit peser environ 50 000 livres; deux autres sont évalués à 20 000 et 9000 livres. A quelques mètres du gisement de cette météorite se trouvait une veine de fer métallique encastrée dans une trapp dont la composition est assez différente de celle du basalte et auquel M. Nordenskjoeld assigne également une origine météorique. C'est ce fer qu'a examiné M. Wœhler. Il a l'aspect de la fonte grise, avec une cassure moitié grenue, moitié lamelleuse. Il est dur, non ductile, et se pulvérise aisément. Il est passif, c'est-à-dire qu'il ne précipite pas le cuivre de ses solutions; seulement il se recouvre de cuivre quand on le touche avec du fer ordinaire. Densité à 20° = 5,82. Calciné, il émet environ 100 fois son volume d'oxyde de carbone et d'acide carbonique résultant de l'action de l'oxyde de fer sur la matière charbonneuse; ce fait montre que ce fer n'a pas dû être exposé à une haute température. L'analyse de ce fer a donné :

Fer	80,64
Nickel	1,19
Cobalt	0,47
Phosphore	0,15
Soufre	2,82
Charbon	3,69
Oxygène	11,09
	100,05

Il renferme en outre des traces de cuivre et de chrome et, par places, de petites quantités de silicates. Ces éléments sont probablement groupés de la manière suivante :

Fer	46,60
Oxyde Fe^3O^4	40,20
Sulfure FeS	7,75
Ni, Co, Ph, C	5,50
	100,05

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, p. 297. — 1872, n° 6.

Cette interprétation est justifiée par ce fait que M. Nordenskjoeld a observé des cristaux d'oxyde magnétique dans certains échantillons du fer d'Ovifak.

Recherches sur les gaz occlus dans le fer météorique d'Augusta (Virginie), par M. J. W. MALLET (1).

L'auteur a suivi pour ces recherches la marche recommandée par Graham pour l'analyse de la météorite de Lenarto. Le fer météorique du comté d'Augusta renferme 88,706 % de fer, 10,163 de nickel, 0,396 de cobalt, 0,341 de phosphore; le reste est formé de cuivre (0,003), d'étain (0,002), de traces de manganèse, de soufre (0,019), de chlore (0,003), de carbone (0,172) et de silicium (0,067).

Un parallélipipède de $124^{gr},589$ ($15^{cc},87$) de ce fer, taillé dans le bloc le plus considérable, fut chauffé dans le vide pendant 14 heures et demie, d'abord au rouge, puis au blanc. La quantité de gaz dégagée s'est élevée à $36^{cc},33$ (corrigé). Les 52 centièmes de ces gaz furent dégagés dans les premières 2^h30^m; les 24 centièmes dans les 2^h20^m suivantes et 24 centièmes dans les 9^h40^m de la fin de l'expérience. Le morceau de fer retiré du tube après le refroidissement était recouvert d'un enduit vitrifié de phosphure de fer et de nickel.

Le gaz recueilli dans les différentes phases avait pour composition :

	1re portion.	2e portion.	3e portion.	Total.	Gaz du fer de Lenarto.
Hydrogène.......	22,12	10,52	3,19	35,83	85,68
Oxyde de carbone.	15,99	11,12	11,22	38,33	4,46
Acide carbonique..	7,85	1,02	0,88	9,75	»
Azote............	6,06	1,45	8,58	16,09	9,86
	52,02	24,11	23,87	100,00	100,00

On voit que la composition de ces gaz est très-différente de celle des gaz de la météorite de Lenarto. Elle se rapproche beaucoup de la composition trouvée par Graham pour les gaz occlus par le fer fondu.

Formation des peroxydes de baryum, de strontium et de calcium, par M. H. STRUVE (2).

Le carbonate de baryte fournit par une calcination ménagée une

(1) *Chemical News*, t. XXV, p. 292.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 22. — 1872, n° 1.

quantité de bioxyde de baryum assez considérable pour pouvoir en fournir les réactions et donner une solution étendue de peroxyde d'hydrogène. Du carbonate de baryum pur calciné longtemps au rouge faible dans un creuset ouvert avait perdu 4 °/₀ de son poids; le résidu avait pris une teinte jaunâtre et accusait fortement les réactions des peroxydes. Cette formation explique la perte de poids que l'on éprouve dans la pesée du carbonate de baryte, quoiqu'on admette que le carbonate de baryum ne se décompose qu'à une très-haute température.

Le même fait s'observe avec le carbonate de strontium et même avec le carbonate ou l'oxalate de calcium; seulement il faut que ce dernier soit tout à fait exempt de fer. Il est évident que si l'on élève trop la température les peroxydes formés sont de nouveau décomposés.

Du dosage rapide de l'acide phosphorique, de la magnésie et de la chaux, par M. G. VILLE (1).

Le procédé suivi par l'auteur pour le dosage de l'acide phosphorique est une combinaison de la méthode de M. Brassier et de celle de M. Leconte (dosage volumétrique par les sels d'urane).

On attaque à froid 2gr de phosphate par 50cc d'acide chlorhydrique ou nitrique faible; on filtre, on prend 5cc de la dissolution, on l'additionne d'acide citrique, puis d'un excès d'ammoniaque, et on la précipite par une solution de chlorure de magnésium. L'acide phosphorique se dépose à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on sépare du liquide à l'aide du filtre aspirateur (2); on le lave à l'eau ammoniacale, on le redissout dans quelques gouttes d'acide nitrique et on y dose l'acide phosphorique par la méthode de volume, à l'aide de l'acétate d'urane.

S'agit-il de superphosphates, on opère deux dosages, l'un en traitant d'abord le phosphate par l'eau distillée, puis en le traitant par un acide.

Pour que la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien ait lieu presque instantanément, il faut opérer sur des doses modé-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 344.

(2) Ce filtre aspirateur est formé par un disque de papier à filtrer tendu sur la base d'un cône renversé, en verre ou en platine, surmonté d'un tube à robinet communiquant avec une fiole dans laquelle on peut faire le vide. M. Péligot s'est servi autrefois d'une disposition analogue pour séparer le saccharate tricalcique de ses eaux mères.

rées de phosphates et employer un grand excès de chlorure de magnésium. Après un quart d'heure, la précipitation est complète; mais il vaut mieux attendre une heure, la filtration en devient plus facile. La perte résultant de la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans le citrate d'ammoniaque est assez faible. Ainsi pour $0^{gr},050$ d'acide phosphorique, après dix-huit heures, il n'a pas fallu moins de $6^{gr},852$ d'acide citrique pour retenir en dissolution $0^{gr},002$ d'acide phosphorique. Mais la présence de citrate de chaux est plus nuisible, car ce sel dissout 3 fois plus de phosphate ammoniaco-magnésien que le citrate d'ammoniaque. Cependant cet inconvénient disparaît par l'emploi d'un excès de chlorure de magnésium, qui neutralise complétement l'action dissolvante des citrates de chaux et d'ammoniaque.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur l'aldéhyde isobutylique, par M. Ant. PFEIFFER (1).

L'aldéhyde isobutylique est encore peu connue; elle n'a été décrite que sommairement par MM. Pierre et Puchot. L'auteur l'a préparée en traitant l'alcool isobutylique (100^{gr}) mélangé d'eau (750^{cc}) par une solution d'acide chromique (95^{gr}) additionnée d'acide sulfurique (90^{cc}). Le produit distillé était un mélange d'aldéhyde isobutylique et d'isobutyrate de butyle. La première, bouillant à 61°, se sépare facilement par distillation au bain-marie du second, qui bout au-dessus de 100°.

L'aldéhyde isobutylique est un liquide incolore, très-réfringent, d'une odeur pénétrante agréable. Elle donne avec l'ammoniaque une combinaison cristallisable. Elle paraît se polymériser sous l'influence de la potasse à chaud; on obtient un liquide jaunâtre distillant en grande partie de 145 à 155°.

L'hydrogène sulfuré donne avec elle une huile à odeur désagréable; ce produit n'a pas pu être purifié.

Isobutyraldine. — Elle a été préparée par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution aqueuse de l'isobutylaldéhyde-ammoniaque; elle se sépare sous la forme d'une masse amorphe cristallisant très-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft,* t. v, p. 699. — 1872, n° 14.

difficilement; elle se sépare par l'évaporation lente de sa solution éthérée en cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. Elle renferme $C^{12}H^{25}AzS^2$. Le chlorure mercurique donne dans sa solution aqueuse un précipité d'apparence amorphe, mais présentant cependant sous le microscope un aspect cristallin.

Carbo-isobutyraldine : $C^9H^{18}Az^2S^2$. — On l'obtient en agitant l'aldéhyde avec du sulfure de carbone et de l'ammoniaque. Elle forme des prismes incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 91°.

L'aldéhyde-ammoniaque isobutylique, traitée par l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique, fournit un produit cristallisable soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui paraît être identique avec l'acide amidovalérique obtenu par MM. Clark et Fittig à l'aide de l'acide bromovalérique.

Sur un nouveau mode de formation des amides et des nitriles, par M. E. A. LETTS (1).

Action de l'acide acétique sur les sulfocyanates. — M. Hofmann a observé la transformation de l'essence de moutarde phénylique en phényldiacétamide par l'action de l'acide acétique :

$$\left.\begin{matrix} CS \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\} Az + 2(C^2H^3O.OH) = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} Az + CO^2 + H^2S.$$

Les sulfocyanates métalliques devraient donner de même, sous l'influence de l'acide acétique, de la diacétamide; néanmoins la réaction est différente. L'acide acétique dissout facilement le sulfocyanate de potassium, en dégageant de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. La réaction, si l'on emploie 180 gr. d'acide et 100 gr. de sulfocyanate, exige une ébullition de plusieurs jours pour être complète. Le produit de la réaction, soumis à la distillation, commence à bouillir à 170-180°, mais la majeure partie passe à 216-220° et est formée d'*acétamide*, qui cristallise dans le récipient. On pouvait croire que cette acétamide résultait d'une décomposition de la diacétamide sous l'influence de l'eau accompagnant l'acide acétique; cependant il n'en est rien, car le résultat est le même lorsque l'on emploie de l'acide parfaitement déshydraté.

La formation d'acétamide s'explique très-bien lorsqu'on examine les gaz qui se dégagent dans sa formation; ces gaz sont en effet

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 669. — 1872, n° 14.

formés, pour la plus grande partie, d'oxysulfure de carbone. La réaction est donc la suivante :

$$CHAzS + C^2H^3O.OH = C^2H^3O.H^2Az + COS.$$

L'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré résultent d'une réaction secondaire donnant naissance à de l'acétonitrile :

$$C^2H^3O.H^2Az + COS = C^2H^3Az + CO^2 + H^2S.$$

La présence de cet acétonitrile n'a pas, à la vérité, été constatée directement, mais elle n'est pas douteuse, d'après la formation de nitriles dans d'autres séries.

Action de l'acide isobutyrique sur le sulfocyanate de potassium. — La réaction se passe comme avec l'acide acétique, mais elle est terminée plus rapidement à cause du point d'ébullition de l'acide isobutyrique, qui est plus élevé. Le produit de la réaction commence à bouillir vers 100°; mais le thermomètre s'élève peu à peu et la température ne devient stationnaire qu'à 216-220°; ce qui distille alors se concrète en une masse cristalline. Ce qui distille au-dessous fournit par l'addition de soude une couche liquide légère, bouillant à 107-108°, et constituant l'*isobutyronitrile* C^4H^7Az.

Le produit distillé à 216-220° est de l'*isobutyramide* $C^4H^7O.H^2Az$. Cette amide fond à 100-102° (la butyramide ne fond qu'à 115°) et distille à 216-220°, mais elle se sublime déjà, entre ces deux températures, en lamelles irisées. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins bien dans l'éther. C'est le produit principal de la réaction.

Action de l'acide valérianique sur le sulfocyanate de potassium. — La réaction a lieu comme les précédentes, et les produits sont le valéronitrile et la valéramide.

Le *valéronitrile*, déjà décrit, bout entre 125 et 128°. L'acide nitrique le transforme en une masse cristalline qui n'a pas été analysée.

La *valéramide* $C^5H^9O.H^2Az$ est une masse cristalline blanche d'une odeur aromatique, rappelant celle de la valériane, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond à 126-128° et distille à 230-232°, mais se sublime déjà bien au-dessous de cette température.

Action de l'acide benzoïque sur CAzKS. — Cette action donne principalement naissance à du *benzonitrile;* il ne se produit que peu d'amide.

On mélange 2 molécules d'acide et 1 molécule de sulfocyanate parfaitement secs et l'on chauffe. La réaction commence vers 190°; à une température plus élevée, le mélange entre en ébullition, puis se prend en une masse boursouflée. On chauffe ensuite plus fort pour distiller le produit; ce qui passe est du benzonitrile et de l'acide benzoïque; le résidu est du benzoate de potassium.

L'*acide cuminique* fournit de même du *cumonitrile;* la réaction a lieu à 211°.

Combinaison du mercaptan avec l'eau, par M. Herm. MULLER (1).

Dans la préparation du mercaptan par la distillation d'éthylsulfate de potassium avec une solution très-concentrée de sulfhydrate de sodium, le récipient étant refroidi à 2°, la majeure partie du produit distillé se prit en une masse cristalline; ces cristaux étaient recouverts d'une couche de mercaptan. Séparés de ce liquide, ils fondirent à 12° en formant deux couches : la supérieure était du mercaptan, l'inférieure de l'eau. Ces deux couches étaient dans le rapport en poids de 12,4 °/₀ de mercaptan et 87,6 d'eau, soit environ 1 molécule de mercaptan pour 48 molécules d'eau. On n'a pas pu recombiner ces deux couches pour régénérer les cristaux primitifs.

Sur l'alcool thioisopropylique et sur l'acide isopropylsulfonique, par MM. CLAUS et KEERL (2).

L'iodure d'isopropyle réagit facilement sur une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium. Après quelque temps de contact à froid, on chauffe lentement le mélange au bain-marie et l'on en distille la moitié; on lave à l'eau l'huile qui a distillé et on la sèche sur du chlorure de calcium.

Le produit commence à distiller à 56°, et, si l'opération est bien dirigée, les deux tiers passent jusqu'à 65°; le résidu, qui possède une odeur d'ail très-prononcée, ne distille qu'à une température beaucoup plus élevée, car le thermomètre monte jusqu'à 160°. Si le mélange de sulfhydrate et d'iodure isopropylique a été immédiatement porté à l'ébullition, pendant longtemps, on n'obtient presque pas d'huile volatile.

(1) *Archiv für Pharmacie,* t. CC, p. 147.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft,* t. V, p. 659. — 1872, n° 14.

L'huile volatile, bien lavée et séchée, fournit le *thioalcool isopropylique* C^3H^8S bouillant à 57-60°, mais non sans décomposition; aussi les auteurs n'ont-ils pu l'obtenir parfaitement pur.

Le thioalcool isopropylique est plus léger que l'eau, qui en dissout un peu. Il se mélange en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Le bichlorure mercurique donne dans sa solution aqueuse un précipité floconneux blanc, devenant peu à peu cristallin.

L'acide azotique attaque énergiquement le thioalcool, et la réaction, si elle a lieu brusquement, se fait avec une sorte d'explosion. Avec l'acide azotique étendu, la réaction n'a lieu qu'à chaud et l'on obtient une solution d'un beau rouge. Dans les deux cas, il se forme un nouvel acide, l'*acide isopropylsulfonique* $C^3H^7.SO^2.OH$, qu'on obtient sous la forme d'une masse cristalline radiée par l'évaporation de la solution. On le sépare de l'acide sulfurique formé en même temps en le transformant en sel de plomb. L'acide fond au-dessous de 100° et forme des sels cristallisables.

Les sels de potasse et de soude sont solubles dans l'alcool bouillant.

Le même acide se forme par l'action du sulfate de potassium sur l'iodure isopropylique; les auteurs décriront ultérieurement cet acide et ses sels.

Recherches sur quelques acétones, par **M. Ern. SCHMIDT** (1).

Les acétones de la série grasse présentent dans leurs points d'ébullition des différences qui présentent dans certains cas une grande anomalie :

		Point d'ébullition.	
Acétone......	$C^1H^3\,COC\,H^3$	56°	
Propione.....	$C^2H^5\,COC^2H^5$	100°	
Butyrone.....	$C^3H^7\,COC^3H^7$	144°	
Valérone.....	$C^4H^9\,COC^4H^9$	166°	(Ebersbach).
Caprone......	$C^5H^{11}COC^5H^{11}$	165°	(Brazier et Gossleth).
Œnanthone...	$C^6H^{13}COC^6H^{13}$	264°	(V. Uslar et Seekamp).

Tandis que la valérone et la caprone ont presque le même point d'ébullition, l'œnanthone présente un point d'ébullition plus élevé de près de 100° et qui rentre à peu près dans la règle ordinaire. L'auteur a reconnu que les points d'ébullition indiqués pour la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 597. — 1872, n° 13.

valérone et la caprone sont erronés. Il a étudié en même temps quelques autres acétones. Celles-ci ont été préparées par la distillation des sels de chaux, mais la cornue était remplacée par un tube de fer que l'on chauffait de l'arrière à l'avant. Cette disposition permet d'obtenir un produit plus abondant et plus pur. Au lieu d'ajouter un excès de chaux au sel de chaux, ce qui a pour effet d'augmenter la production de l'aldéhyde correspondante, l'auteur y ajoute du carbonate de chaux pour empêcher la masse de se boursoufler.

Pour la *propione*, l'auteur confirme presque entièrement les données antérieures. Elle bout à 100-101°. Densité à 20° = 0,818 (Popoff : 0,815 à 17°,5). Il n'a pas pu obtenir sa combinaison avec le bisulfite de soude décrite par M. Popoff. L'auteur pense que la présence du groupe CH^3 dans une acétone est nécessaire pour qu'elle puisse se combiner aux bisulfites.

La *butyrone* dérivée de l'acide butyrique de fermentation bout à 144°. Densité à 20° = 0,819 (Kurz : 0,820 à 20°). Elle ne se combine pas aux bisulfites.

Valérone. — Les données relatives à cette acétone sont fort contradictoires ; les différents auteurs qui s'en sont occupés paraissent n'avoir eu entre les mains qu'un produit impur.

Le produit brut de la distillation du valérate de chaux commence à bouillir à 85° ; la majeure partie passe de 90 à 120°, puis le thermomètre monte brusquement à 175°, et à 187° il ne distille plus que quelques gouttes de produit. Les portions intermédiaires fournissent une quantité notable de produit à 97-98° qui est de l'aldéhyde valérique. La valérone est contenue dans les portions distillant de 175° à 187°. Elle ne forme environ que le dixième du produit brut. C'est un liquide bouillant à 181-182°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Densité à 20° = 0,833.

La valérone ne se combine pas aux bisulfites. Le brome et le perchlorure de phosphore l'attaquent énergiquement. Il en est de même de l'acide nitrique concentré qui, outre l'acide valérianique et l'acide oxalique, fournit un produit huileux précipitable par l'eau. Ce dernier, neutralisé par la potasse, donne avec l'azotate d'argent un précipité cristallin renfermant $C^4H^6(AzO^2)AgO^2$, c'est-à-dire qu'il représente du *nitrobutyrate*.

Caprone. — Le produit brut de la distillation du caproate de baryte ne donne que peu de produit jusqu'à 150° ; la majeure partie distille de 210 à 230°. La caprone isolée de ce produit bout

à 220-221° et se concrète facilement par le froid en une masse radiée. Densité à 20° = 0,822.

L'acide nitrique l'attaque en fournissant de l'*acide nitrovalérique*, dont le sel d'argent $C^5H^8(AzO^2)AgO^2$ a été analysé; il se produit en même temps les acides caproïque et oxalique.

Dans ces oxydations des acétones par l'acide nitrique on obtient donc, outre l'acide correspondant, le dérivé nitré de l'acide inférieur; l'acide oxalique est le résultat d'une réaction secondaire

$$C^5H^{11}-CO-C^5H^{11}+3AzO^3H=C^5H^{11}.COOH+C^5H^9(AzO^2)O^2+2AzO+2H^2O.$$

La *méthylcaprone* CH^3-CO-C^5H^{11} obtenue par la distillation d'un mélange d'acétate et de caproate de chaux est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, bouillant à 155-156° (Popoff, 144°; Schorlemmer, 152°). Densité à 20° = 0,813 (Popoff : 0,828 à 0°). Il se combine au bisulfite de soude.

Action du cyanure de potassium sur l'iodure d'allyle, par M. Ad. CLAUS (1).

De l'iodure d'allyle pur fut chauffé au bain d'eau salée, pendant deux jours, en tubes scellés, avec 2 moléc. de cyanure de potassium, en présence d'alcool. A l'ouverture des tubes il ne se manifesta aucune pression et aucune odeur d'ammoniaque. Lorsqu'au contraire on opéra dans un appareil à reflux, il se dégagea de l'ammoniaque d'une manière continue. L'opération fut terminée par une ébullition avec de la potasse alcoolique, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'ammoniaque. Après qu'on eut distillé l'alcool, le résidu contenait du crotonate de potasse et un autre sel à acide cristallisable. On sépara cet acide de l'acide crotonique en acidulant cette solution et la faisant bouillir avec de l'eau jusqu'à expulsion de l'acide crotonique; agitant ensuite avec de l'éther et faisant évaporer la solution éthérée qui laisse le second acide à l'état cristallisé. Cet acide, dont le sel d'argent a été analysé, est bibasique et paraît renfermer $C^5H^8O^4$.

L'auteur ne doute pas de son identité avec l'*acide pyrotartrique*.

Sur le cyanure de l'alcool allylique, par M. B. TOLLENS (2).

Le cyanogène, comme les halogènes, se combine à l'alcool ally-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 612. — 1872, n° 13.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 621. — 1872, n° 13.

lique. On obtient un liquide peu soluble dans l'eau, distillant à 130-150° et, après rectification, à 150-151°. Son analyse a conduit assez exactement à la composition du dicyanure $C^3H^5(CAz)^2OH$.

Le cyanogène peut jouer trois rôles dans cette combinaison, que son odeur, qui n'est pas désagréable, et sa stabilité relative vis-à-vis des acides permettraient de comparer aux isocyanures. On pourrait être tenté aussi de comparer ce dicyanure à la dicyanhydrine de M. Simpson, mais son point d'ébullition est trop bas (le dicyanure de propylène bout à 270-290°). L'auteur pense plutôt que dans son dicyanure les deux groupes cyanogènes sont unis entre eux, aussi bien qu'au carbone du groupe allylique.

Sur un nouvel acide nitré, par M. H. A. KULLHEM (1).

Lorsqu'on fait bouillir du camphre avec de l'acide nitrique, on obtient d'abord de l'acide camphorique qui, par une action plus avancée, se transforme en acide camphorésinique. Si l'on poursuit l'action plus loin, on obtient des cristaux qui se déposent au fond du vase. On obtient aisément ce corps en oxydant les eaux mères de l'acide camphorique. On fait bouillir pendant sept à huit jours ces eaux mères avec de l'acide nitrique ordinaire additionné d'acide fumant. On décante la liqueur clarifiée par le repos, puis on recueille le sédiment sur un filtre et on le lave à l'eau froide, enfin on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante.

Ce corps est un acide que l'auteur nomme *acide dinitrohephtylique* et qui renferme $C^6H^{10}(AzO^2)^2O^2$. Il cristallise dans l'eau bouillante en lamelles incolores apparaissant sous le microscope en tables rhombiques dont les sommets aigus sont, en général, tronqués.

Cet acide se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 215°, mais se sublime en cristaux brillants déjà à 140°. Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique et cristallise de nouveau par le refroidissement. Ses sels se décomposent vers 150° avec une légère déflagration.

Le *dinitrohephtylate de sodium* $C^6H^9(AzO^2)^2NaO^2+4H^2O$ cristallise en tables rhomboïdales aiguës facilement solubles et s'effleurissant à l'air.

Le *dinitrohephtylate d'ammonium* $C^6H^9(AzO^2)^2AzH^4O^2$ se dépose par l'évaporation de sa solution en prismes monocliniques.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 231. — 1872, n° 8.

Le *sel de baryum* $C^6H^8(AzO^2)^2Ba'O^2+2\frac{1}{2}H^2O$ se dépose en cristaux prismatiques inaltérables à l'air.

Le *sel de calcium* $C^6H^8(AzO^2)^2Ca'O^2+1\frac{1}{2}H^2O$ se dépose de sa solution concentrée en faisceaux de fines aiguilles.

Le *sel d'argent* $C^6H^9(AzO^2)^2AgO^2$ se précipite sous la forme d'une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau froide. Il cristallise dans l'eau bouillante en tables quadratiques ou octogonales.

Synthèse de quelques acétones, par MM. V. MERZ et KOLLARITZ (1).

Les auteurs ont décrit il y a peu de temps la formation de la *diphénylacétone*, obtenue en chauffant de l'acide benzoïque et de la benzine avec de l'anhydride phosphorique. On peut obtenir de même la *tolylphénylacétone* identique avec celle que M. Zincke a obtenue à l'aide du benzyltoluène. Elle donne de l'acide benzoylebenzoïque (2) par l'oxydation.

Lorsqu'on chauffe un mélange de naphtaline et d'acide benzoïque avec de l'anhydride phosphorique, on obtient de même la naphtylphénylacétone $C^{10}H^7$-CO-C^6H^5 sous la forme d'une huile rougeâtre épaisse se concrétant lentement en une masse cristalline et distillant sans altération à une température élevée.

Préparation de l'acide propionique par l'acide lactique, par M. A. FREUND (3).

M. Ulrich et un an plus tard Lautemann (4) ont montré la possibilité de transformer l'acide lactique (oxypropionique) en acide propionique. Lautemann utilise pour cette transformation l'action de l'acide iodhydrique. C'est la réation qu'emploie l'auteur.

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans 140gr d'eau tenant 60gr d'iode en suspension ; on mélange la solution filtrée avec 60gr d'acide lactique sirupeux, et, après avoir distillé 100gr de liquide, on fait bouillir le reste au réfrigérant ascendant pendant 4 heures. On fait alors retomber dans le ballon l'iode séparé dans le réfrigérant, en employant pour cela les 100gr de liquide distillé ; on dissout de nouveau l'iode par l'hydrogène sulfuré et l'on répète la même opération après avoir séparé le soufre. Après 6 à 7 opérations sem-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 645. — 1872, n° 13.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xv, p. 143.
(3) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. v, p. 446. — 1872, n° 10.
(4) *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 388, et t. II, p. 262.

blables, tout l'acide lactique est réduit. L'acide propionique se trouve dans les 100gr de produit qu'on distille pour la dernière fois avec de l'acide iodhydrique. On sépare ce dernier, en ajoutant 50gr d'eau et en distillant aussi longtemps que ce qui passe donne un précipité d'iodure de plomb avec une solution de propionate de plomb. On sature ensuite par du carbonate de soude et on précipite ce qui reste d'iodure de sodium par du propionate de plomb. L'auteur a ainsi obtenu 62 part. de propionate de soude fondu pour 100 part. d'acide lactique.

Le propionate de soude était exempt d'acétate.

En même temps que l'acide propionique, il se forme, dans la réduction de l'acide lactique, une certaine quantité d'aldéhyde acétique, des produits gazeux et une petite quantité d'un corps solide cristallisable dans l'alcool en longues aiguilles.

L'auteur regarde cette préparation comme très-pratique, malgré le grand nombre d'opérations qu'elle nécessite. Cet inconvénient disparaît en effet lorsqu'on opère sur de grandes quantités et qu'on garde pour les préparations subséquentes les résidus de la première.

Sur quelques combinaisons vinyliques, par M. E. BAUMANN (1).

Sawitsch a établi que le bromure de vinyle est décomposé par la potasse alcoolique en donnant de l'acétylène. La facilité avec laquelle le groupe vinyle se dédouble n'a pas permis jusqu'à présent d'obtenir l'alcool vinylique ou ses combinaisons. M. Semenoff et M. Miasnikoff ont bien annoncé avoir obtenu l'oxalate et l'acétate vinyliques, mais ils les ont obtenus en si petites quantités qu'ils n'ont pu les analyser, et il est permis de conserver des doutes sur leur existence. L'auteur a repris cette étude et a cherché à modifier les conditions de l'action de la potasse alcoolique sur les chlorure, bromure et iodure de vinyle.

Action du méthylate de sodium sur un excès de bromure ou d'iodure de vinyle, à la température ordinaire. — On obtient dans ces conditions, outre l'acétylène, le bromure de sodium et l'alcool méthylique, une petite quantité d'un autre composé, qui paraît être l'alcool allylique.

Action du cyanure de potassium et du cyanure d'argent sur le bromure de vinyle. — Ces expériences ont été faites dans le but d'obtenir le cyanure de vinyle, mais elles ont conduit à un résultat né-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 508. — 1872, n° 9.

gatif. Ni le cyanure de potassium, ni celui d'argent n'agissent sur le bromure de vinyle, même à 150° en vase clos.

Transformation du chlorure et du bromure de vinyle en composés isomériques. — Le bromure de vinyle, exposé à la lumière du soleil, se transforme peu à peu en un corps solide blanc, de même composition, qui a déjà été observé par M. Hofmann (1). Cette transformation a lieu aussi bien avec du bromure de vinyle sec qu'avec le même bromure humide. Elle n'a lieu qu'au soleil et commence déjà après une heure environ; une fois commencée, elle se continue à la lumière diffuse; mais il faut la lumière directe pour la commencer. La présence de l'alcool paraît être sans influence.

La modification isomérique du bromure de vinyle est une masse amorphe, inodore, blanche ou jaunâtre, vitrée et transparente, ou porcelanée et opaque; elle est élastique et difficile à pulvériser. Sa formation est accompagnée d'une forte contraction, car sa densité est égale à 2,075, tandis que celle du bromure de vinyle est 1,52 (Regnault). Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; seuls, le chloroforme bouillant et la benzine en dissolvent de petites quantités. Chauffée à 100°, elle devient d'un gris violacé, sans perdre de poids. Elle commence à se décomposer à 125°; chauffée plus fort, elle se gonfle et émet des vapeurs acides brûlant avec une flamme fuligineuse; il distille en même temps une petite quantité d'un liquide oléagineux. La potasse alcoolique bouillante ne l'attaque pas; sa décomposition par cet agent n'a lieu que vers 150°. L'eau la décompose de la même manière à 180 ou 200°. A l'ouverture des tubes, il n'y a aucune pression; tout le brome se sépare à l'état d'acide bromhydrique, et l'on n'obtient par l'évaporation qu'une petite quantité d'une combinaison bromée cristallisée en aiguilles; le résidu solide est brun et insoluble dans tous les dissolvants. Les acides minéraux concentrés ne décomposent qu'à chaud le bromure de vinyle transformé. Le brome le dissout en donnant une combinaison très-instable que l'eau décompose.

Le chlorure de vinyle éprouve la même transformation que le bromure, sous l'influence de la lumière, en donnant une masse amorphe blanche, molle et élastique, sans odeur, dont les caractères sont sensiblement les mêmes que ceux du bromure transformé. Le chlorure modifié résiste encore plus que le bromure à l'action de la potasse alcoolique et de l'eau. L'eau le mouille diffi-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 271.

cilement. Le brome ne le dissout pas. Densité = 1,406. Il ne se décompose qu'à 300°. Distillé, il donne un produit brun soluble dans l'alcool avec une fluorescence bleue.

L'éthylène bichloré éprouve une transformation analogue.

L'iodure de vinyle perd de l'iode lorsqu'on l'expose à la lumière du soleil, mais il ne se transforme pas comme le chlorure et le bromure. La présence de l'iode libre paraît même empêcher complétement la transformation du chlorure et du bromure de vinyle.

La préparation de l'iodure de vinyle présente des difficultés; la marche suivante a fourni le meilleur rendement à l'auteur :

On mélange 30 gr. d'iodure d'éthylène avec 20 gr. de potasse dissoute dans 400 gr. d'alcool, on agite fréquemment et on abandonne le mélange pendant plusieurs jours dans l'obscurité. Après trois jours, on distille et on précipite le liquide distillé par l'eau; on obtient ainsi 3 gr. d'un liquide dense et incolore qu'on sèche sur du chlorure de calcium et qu'on rectifie, après avoir réuni le produit de plusieurs opérations. L'iodure de vinyle distille à 54-56°; vers la fin de la distillation, le thermomètre s'élève rapidement à 180°, et il passe un liquide coloré par de l'iode libre et qui paraît être de l'iodure de méthylène résultant de l'action de l'alcali sur un peu d'iodoforme formé dans la réaction.

L'auteur a tenté un certain nombre d'expériences pour arriver à connaître la constitution des produits de transformation isomérique du chlorure et du bromure de vinyle, mais elles ont échoué.

Notices préalables, par M. Ed. LINNEMANN (1).

L'étude des sels préparés à l'aide de l'*acide acrylique*, purifié par distillation fractionnée, a conduit à quelques résultats différents de ceux obtenus antérieurement. Ainsi l'acrylate de soude est inaltérable à l'air. L'acrylate d'argent peut être bouilli sans être réduit et sa solution peut être évaporée à sec. Le sel de plomb renferme de l'eau de cristallisation qui ne se dégage pas par dessiccation sur l'acide sulfurique; il existe deux acrylates basiques de plomb, solubles dans l'eau.

Le produit de la transformation spontanée de l'acide acrylique se gonfle peu à peu sous l'eau et sous l'alcool et finit par se dissoudre. Il présente une grande analogie avec l'acide paradipimalique de M. Wislicenus, mais sa composition est différente.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 369. — 1872, n° 9.

L'éther chloropropionique dérivé de l'acide acrylique donne, par l'action de l'ammoniaque, un *acide dilactamidique* qui paraît identique avec celui que M. Heintz a obtenu en partant de l'acide iodopropionique. Cet éther perd tout son chlore sous l'influence de la baryte, tandis que l'éther chloropropionique dérivé de l'acide glycérique fournit du chloropropionate de baryte.

L'*allylamine* s'unit à 2 atomes de brome, et le bromure de tétrallylammonium à 8 atomes. Le produit obtenu par l'allylamine est une base qui régénère l'allylamine par l'action de l'amalgame de sodium.

Sur les acides chlorosalylique et chlorobenzoïque bromés, par M. PFEIFFER (1).

Les acides chlorobenzoïque et chlorodracylique donnent, d'après MM. Beilstein et Kuhlberg, le même acide dichlorobenzoïque par l'action du chlore. L'action du brome doit donc donner deux acides chlorobromés isomériques ne différant que par les positions respectives du chlore et du brome.

Les trois acides chlorobenzoïques isomériques ne sont pas attaqués par le brome avec une égale facilité ; ainsi l'acide chlorosalylique n'est pas du tout attaqué par le brome en solution alcoolique ou éthérée. Par contre, les sels d'argent correspondants sont tous attaqués facilement.

L'*acide chlorosalylique bromé* cristallise par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante en fines aiguilles brillantes. Il fond à 151° et se sublime à 160° en fines aiguilles, mais cette sublimation commence déjà à 130°. Il fond sous l'eau bouillante. Il se dissout à 21° dans 380 parties d'eau ; il est donc beaucoup plus soluble que l'acide chlorosalylique ; il en est de même de ses sels.

Le *sel potassique*, $C^7H^3BrClO^2K + H^2O$, forme une masse cristalline hygroscopique et grimpante.

Le *sel de calcium*, $(C^7H^3BrClO^2)^2Ca + 2H^2O$, est en prismes microscopiques groupés en faisceaux ; il perd toute son eau à 140°.

Le *sel de baryum* cristallise par refroidissement en agrégations sphériques formées d'aiguilles incolores. Il renferme $3H^2O$.

L'*acide chlorobenzoïque bromé* cristallise par refroidissement en fines aiguilles feutrées ; il se dissout à 21° dans 1080 gr. d'eau (l'acide chlorobenzoïque lui-même exige 2840 gr. d'eau à 0°). Il ne

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 656. — 1872, n° 14.

fond pas sous l'eau bouillante; il commence à se volatiliser à 120° et se sublime à 160° en aiguilles microscopiques non brillantes.

Le *sel barytique* est facilement soluble; il cristallise en mamelons sphériques, avec $2H^2O$.

Dans la préparation de l'acide chlorobenzoïque par la méthode de M. Otto (action d'une solution de chlorate de potasse sur une solution chlorhydrique bouillante d'acide benzoïque), il se forme toujours de l'*acide dichlorobenzoïque*, qui paraît différent des acides dichlorobenzoïques connus, et dont l'auteur poursuit l'étude.

M. Claus, sous la direction duquel ce travail a été exécuté, a étudié l'action de la potasse sur les acides benzoïques bisubstitués, et il a constaté qu'on obtient ainsi facilement des acides dioxybenzoïques; mais il a observé que la température de l'opération a une grande influence sur les résultats. Ainsi lorsqu'on évapore de l'acide bromochlorosalylique avec de la potasse concentrée, la masse fondue à une température peu élevée ne renferme pas trace d'acide salicylique, ce qui a lieu si l'on dépasse un peu cette température. C'est à cette circonstance que M. Claus attribue la formation d'acide salicylique observée par M. Otto dans l'action de la potasse en fusion sur l'acide dichlorobenzoïque (provenant de l'acide dichlorohippurique).

Sur l'acide benzylsulfureux, par **M. G. A. BARBAGLIA** (1).

L'auteur a cherché à obtenir l'acide benzylsulfureux par oxydation des sulfures de benzyle pour le comparer à l'acide obtenu directement. A cet effet, il a transformé le sulfhydrate de benzyle en bisulfure par l'action du brome sur sa solution éthérée, puis il a traité ce bisulfure par l'acide azotique.

Il se forme toujours beaucoup d'aldéhyde benzoïque et un peu d'acide benzoïque; après avoir distillé ceux-ci avec la vapeur d'eau, le résidu fut neutralisé par du carbonate potassique, évaporé à sec, puis épuisé par l'alcool. Celui-ci a fourni des lamelles jaunâtres présentant tous les caractères du benzylsulfite de potassium ordinaire (obtenu par le chlorure de benzyle et le sulfite de potassium). Ce sel s'obtient incolore par plusieurs cristallisations. Il fournit les mêmes produits par l'action du perchlorure de phosphore (chlorure de benzyle, chlorure de thionyle et oxychlorure de phosphore). Il y a donc identité complète.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 687. — 1872, n° 14.

Le *sulfocyanate de benzyle*, obtenu en traitant le chlorure de benzyle par une solution alcoolique de sulfocyanate de potassium, forme des prismes incolores, fusibles à 41°, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 230-235°. Il est isomérique avec l'essence de moutarde benzylique, qui est liquide et qui bout à 243° (Hofmann). Son oxydation n'a pas fourni d'acide benzylsulfureux, mais seulement de l'acide et de l'aldéhyde benzoïques.

Sur quelques dérivés de la benzylamine, par M. J. STRAKOSCH (1).

L'auteur a préparé la benzylamine par la méthode de M. Wurtz : action de la potasse sur le cyanate de benzyle. Ce dernier a été obtenu en chauffant au bain de paraffine du chlorure de benzyle avec un excès de cyanate d'argent ; la réaction devient très-vive à un moment donné et se termine rapidement. On distille ensuite pour séparer les cyanate et cyanurate de benzyle du chlorure d'argent, puis on soumet le produit distillé à l'action de la potasse. Comme il reste toujours un peu de chlorure de benzyle dans le produit, il occasionne la formation de di- et de tribenzylamine. On sépare ces deux bases de la monobenzylamine par l'action de l'acide chlorhydrique concentré : le chlorhydrate de tribenzylamine reste insoluble; celui de dibenzylamine cristallise rapidement et celui de benzylamine reste dans les eaux mères. On en sépare la benzylamine par la potasse, on la sèche et on la distille. Ainsi purifiée, elle bout à 185°. Il est bon de ne pas opérer sur plus de 50 gr. de chlorure de benzyle à la fois.

Cyanobenzylamine : $(C^7H^7.H^2Az)^2(CAz)^2$. — Elle se forme par l'action du cyanogène sec sur une solution de benzylamine ; elle se sépare après quelques heures à l'état cristallin ; on la purifie par cristallisation dans l'alcool. Elle forme des cristaux incolores et brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 140°. L'acide chlorhydrique ajouté à sa solution alcoolique en sépare des aiguilles soyeuses solubles dans l'eau et renfermant $(C^7H^7.H^2Az)^2(CAz)^2.2HCl$; ce sel donne un chloroplatinate cristallisable.

A chaud, l'acide chlorhydrique transforme la cyanobenzylamine en benzyl- et dibenzyloxamide et, finalement, en oxamide.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 692. — 1872, n° 14.

Dibenzyloxamide : $(COAz(C^7H^7)H)^2$. — On l'obtient directement lorsqu'on fait bouillir l'éther oxalique avec la benzylamine. Elle cristallise dans l'alcool en écailles nacrées, insolubles dans l'eau et dans l'éther, fusibles à 216°.

Action du chlorure de cyanogène sur la benzylamine. Cyanobenzylamide. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlorure de cyanogène à travers une solution éthérée de benzylamine, il se sépare du chlorhydrate de benzylamine; les eaux mères fournissent, par l'évaporation de l'éther, des tables transparentes d'un corps facilement fusible, qui est la cyanobenzylamide $C^7H^7.(CAz)HAz$.

La cyanobenzylamide est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, fusible à 33°. L'acide chlorhydrique et même l'eau bouillante la transforment en monobenzylurée $CO.C^7H^7.H^3Az^2$ fusible à 144°.

Tribenzylmélamine. — Les cristaux de cyanobenzylamide fondent peu à peu et se transforment en un liquide qui après quelque temps se solidifie. Cette métamorphose est plus rapide à chaud; elle est due à une polymérisation. Le corps polymérisé est la tribenzylmélamine donnant un chlorhydrate

$$(C^7H^7)^3(CAz)^3.H^3Az^3,2HCl,$$

peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et cristallisable en aiguilles. La base libre est soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle cristallise en lamelles beaucoup moins fusibles que la cyanobenzylamide.

Dibenzylguanidine. — Le chlorhydrate de cette base se forme lorsqu'on fait bouillir la benzylcyanamide avec une solution alcoolique de chlorhydrate de benzylamine. Il prend naissance également par l'action du chlorure de cyanogène sec sur la benzylamine sèche. Celle-ci brunit, s'échauffe et durcit; pour la maintenir en fusion, il faut chauffer; le produit sirupeux qu'on obtient cristallise peu à peu. Si on dissout le produit dans l'acide chlorhydrique étendu, le chlorhydrate cristallise peu à peu en grandes lames. Ce sel renferme :

$$\begin{array}{l} Az.C^7H^7.H \\ | \\ C{=}AzH.HCl \\ | \\ Az.C^7H^7.H. \end{array}$$

Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 176°. Il donne un chloroplatinate cristallisé. La soude en sépare la dibenzylguanidine sous la forme d'une huile qui se concrète peu à

peu. Cette base, fusible à 100°, cristallise dans l'alcool en lames incolores. Elle est soluble dans l'eau et dans l'éther.

Dibenzylsulfurée : $(C^7H^7)^2CS.H^2Az^2$. — On chauffe au réfrigérant ascendant de la benzylamine, en solution alcoolique, avec du sulfure de carbone, aussi longtemps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On évapore ensuite à sec et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool. La dibenzylsulfurée forme de grandes tables fusibles à 114°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'éther.

Benzylacétamide : $C^7H^7(C^2H^3O).HAz$. — On chauffe pendant quelques heures de l'acide acétique pur avec de la benzylamine ; après la distillation de l'acide acétique le résidu se solidifie. La benzylacétamide fond à 30° et distille à 250° ; elle se concrète dans le récipient en aiguilles radiées. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallise difficilement de ses solutions. C'est un corps très-stable, résistant à l'action des acides et des alcalis.

L'acide azotique concentré transforme la benzylacétamide en dérivé nitré cristallisable dans l'éther en aiguilles jaunes déliquescentes. L'auteur espérait pouvoir transformer ce dérivé nitré en benzyldiamine, mais on ne peut lui enlever le groupe acétique.

On pouvait aussi espérer arriver à cette diamine par l'action du sulfure ammoniaque sur le chlorure de benzyle nitré, l'hydrogène sulfuré réduisant le groupe AzO^2 et l'ammoniaque substituant le groupe AzH^2 au chlore. On obtient par cette réaction un corps cristallisable dans l'alcool et constituant le *mercaptan benzylique nitré* $C^6H^4(AzO^2).CH^2HS$. Ce corps fond à 140° ; il est insoluble dans l'eau. L'ammoniaque le transforme en *bisulfure de nitrobenzyle :*

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4(AzO^2).CH^2 \\ C^6H^4(AzO^2).CH^2 \end{matrix}\right\rangle S^2,$$

fusible à 89°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallisant en petits cristaux jaunes.

Le chlorure de benzyle nitré, chauffé en tubes scellés avec de l'ammoniaque alcoolique, donne du sel ammoniac qui se sépare et un mélange de plusieurs bases qui restent en dissolution, notamment de la tribenzylamine trinitrée, dont l'existence a été démontrée par l'analyse du chloroplatinate

$$2[(C^7H^6AzO^2)^3Az.HCl)].PtCl^4.$$

Son chlorhydrate forme des cristaux blancs insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. L'auteur poursuit l'étude de ces bases.

Sur la transformation du toluène bromé liquide en orthoxylène, par MM. P. JANNASCH et H. HUEBNER (1).

M. V. Meyer ayant transformé l'acide orthosulfobenzoïque en acide isophtalique avait supposé que tous les dérivés *ortho* du toluène appartenaient à la série *méta* du xylène; M. Fittig (2) a montré récemment qu'on peut convertir l'acide méta-crésylsulfureux en acide orthotoluique, réaction qui vient à l'appui de la supposition de M. Meyer. Jusqu'à présent nous n'avions pas accepté les conclusions tirées de ces expériences parce que celles-ci avaient été effectuées à des températures relativement très-élevées qui auraient pu amener des changements moléculaires. Les auteurs viennent de faire une expérience très-importante, qui confirme les recherches de MM. Meyer et Fittig. Ils ont transformé le toluène bromé liquide, dérivé de la série *méta* du toluène en orthoxylène, dérivé *ortho* du xylène, et ont effectué la réaction à basse température. *La nécessité se présente donc maintenant de changer les noms des dérivés méta du toluène en ortho.*

Le toluène bromé liquide, point de départ de ces recherches, avait été débarrassé par refroidissement autant que possible du toluène bromé solide (*para*). On a favorisé la séparation de ce dernier en ajoutant une certaine quantité d'alcool avant de refroidir. Ensuite on l'a laissé pendant plusieurs jours en contact avec du sodium et on l'a rectifié plusieurs fois.

Ainsi purifié il a été traité en solution dans la benzine chimiquement pure avec du sodium et de l'iodure de méthyle; on a suivi les indications de M. Fittig pour la préparation synthétique des carbures aromatiques. La réaction durait deux jours et la chaleur dégagée ne suffisait point pour faire distiller la benzine.

Le produit de la réaction, soumis à un grand nombre de distillations fractionnées sur du sodium, passait entre 141-143° (toute la colonne mercurielle dans la vapeur) et ne se solidifiait pas à —22°. Comme les trois xylènes passent à des températures très-voisines et qu'ils sont assez difficiles à caractériser directement, les auteurs ont soumis leur carbure d'hydrogène à l'oxydation pour le transformer en acide toluique.

15 grammes de carbure ont été chauffés pendant trois jours à

(1) *Zeitschrift für Chemie* [2], t. VII, p. 706.
(2) Voy. *Bulletin de la Société chimique* [2], t. XIV, p. 321, et t. XVII, p. 369.

l'ébullition avec de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau; après ce temps, on a distillé avec la vapeur d'eau l'acide formé, on l'a combiné à la soude et on l'a reprécipité de la solution concentrée par l'acide chlorhydrique. Traité par un peu d'étain et d'acide chlorhydrique, pour détruire les composés nitrés qu'il contenait, et purifié par lavage à l'eau par une nouvelle dissolution dans la soude et une nouvelle précipitation, il a été reconnu comme un mélange d'une certaine quantité d'acide toluique ordinaire (para) et d'une proportion beaucoup plus grande d'acide orthotoluique.

On a séparé ces deux acides par cristallisations fractionnées de leurs sels de calcium; l'orthotoluate a été obtenu à l'état de pureté par cristallisation dans l'alcool faible, et se présentait sous la forme de faisceaux d'aiguilles et de prismes groupés en étoiles, de la formule:

$$(C^6H^4.(CH^3).CO^2)^2Ca + 2H^2O.$$

L'acide libre est en fines aiguilles soyeuses fusibles à 104-105°. Le xylène dérivé du toluène bromé liquide est donc l'orthoxylène; la petite quantité de paraxylène qui a donné naissance à l'acide paratoluique provient d'une certaine quantité de toluène bromé solide que le produit employé par les auteurs renfermait encore.

Ce xylène donne avec l'acide nitrique, à froid et à chaud, des combinaisons nitrées liquides, qui déposent seulement très-lentement quelques cristaux.

A côté du xylène, il se forme des produits liquides bouillant très-haut, qui renferment probablement le dicrésyle correspondant au toluène bromé liquide.

L'amalgame de sodium et l'eau n'enlèvent pas le brome au toluène bromé liquide; l'acide iodhydrique à 350° agit, mais, à côté du toluène, il se forme des carbures bouillant à une température inférieure et qui sont probablement des hydrures.

Sur quelques acides salicyliques bromés, par MM. H. HUEBNER et C. HEINZERLING (1).

Les auteurs ont transformé les deux acides amidobromobenzoïques dérivés de l'acide métabromobenzoïque (l'ancien ortho) en acide oxybenzoïque bromé (bromosalicylique), en les traitant en solution chlorhydrique très-étendue par le nitrite de potassium.

L'acide *α-bromosalicylique*, dérivé de l'acide α-amidobromobenzoïque, est difficile à obtenir, parce qu'il se décompose facilement

(1) *Zeitschrift für Chemie* [2], t. VII, p. 709.

au moment de sa formation. Il se dépose de sa solution dans l'eau, dans laquelle il est très-soluble, sous la forme de petites aiguilles fusibles à 219-220°. L'acide est coloré par le perchlorure de fer en rouge bleuâtre foncé.

Son sel ammoniacal donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc qui renferme

$$(C^6H^3Br.(OH).CO^2)^2Pb.$$

L'acide β-*bromosalicylique* s'obtient plus facilement. Lorsque le dégagement d'azote de la solution de l'acide amidé additionnée de nitrite et légèrement chauffée se ralentit, on laisse refroidir; le liquide dépose alors des aiguilles longues d'acide β-bromosalicylique. Cet acide fond entre 164 et 165° et ne se volatilise que lentement avec la vapeur d'eau. Le perchlorure de fer le colore en rouge bleuâtre.

Ses sels alcalins sont très-solubles.

Le *sel d'argent*, $C^6H^3Br.(OH)CO^2.Ag$, constitue un précipité blanc insoluble dans l'eau.

Le *sel de baryum* est en aiguilles incolores.

Le *sel de cuivre*, $(C^6H^3Br(OH)CO^2)^2Cu$, cristallise de sa solution étendue en tables; préparé par double décomposition, il forme un précipité vert jaunâtre.

Le *sel de plomb*, $(C^6H^3Br.(OH)CO^2)^2Pb$, se précipite sous la forme d'une poudre blanche, peu soluble dans l'eau chaude. Par l'évaporation de la solution étendue du sel de baryum additionnée d'acétate de plomb, on obtient des aiguilles d'un *sel basique* :

$$(C^6H^2Br.O.CO^2)Pb.$$

L'acide β-bromosalicylique est identique avec l'acide que M. Henry a obtenu en traitant l'acide salicylique par le perbromure de phosphore.

Les auteurs ont obtenu le même acide en ajoutant l'acide salicylique en poudre à une solution de brome dans le sulfure de carbone; le brome avait disparu après 3 à 4 heures et après évaporation du sulfure de carbone et cristallisation du résidu dans l'eau, ils ont obtenu l'acide bromosalicylique sous la forme d'aiguilles fusibles à 164-165°.

Le *sel de baryum* de l'acide bromosalicylique préparé directement avec l'acide salicylique est en aiguilles brillantes qui se dissolvent facilement dans l'eau; il renferme :

$$(C^6H^3Br.(OH)CO^2)^2Ba + 3H^2O.$$

Sel de cuivre $(C^6H^3Br(OH)CO^2)^2Cu$. Précipité vert jaunâtre.

Sel de plomb. Précipité blanc; l'eau mère dépose des aiguilles par l'évaporation.

Les auteurs terminent leur note par la description de deux sels de l'acide α-amidobromobenzoïque $C^7H^4(AzH^2)_o Br_m O^2$.

Le *sel d'argent*, $C^6H^3(AzH^2)Br.CO^2Ag$, cristallise dans l'eau en longues aiguilles, peu solubles.

Sel de plomb, $(C^6H^3(AzH^2)Br.CO^2)^2Pb$. Précipité blanc, insoluble dans l'eau, même bouillante.

Sur les acides fumarique et maléique, par MM. H. HUEBNER et G. SCHREIBER (1).

Les acides maléique et fumarique présentent un cas d'isomérie très-remarquable, vu qu'ils donnent tous deux par hydrogénation de l'acide succinique :

$$\begin{array}{l} CH^2.CO^2H \\ | \\ CH^2.CO^2H. \end{array}$$

On pourrait expliquer les différences qui existent entre ces deux acides, en admettant que l'un est le polymère de l'autre; mais cette hypothèse se trouve contredite par les expériences des auteurs qui ont pris les densités de vapeurs de l'anhydride maléique et du fumarate éthylique, composés qu'on peut volatiliser sans décomposition. D'ailleurs les auteurs se sont assurés que les substances qui avaient servi à l'expérience ne s'étaient aucunement altérées.

Fumarate d'éthyle (point d'ébullition 215-216°). Densité prise dans la vapeur d'aniline = 170,4-171,3; densité théorique rapportée à l'hydrogène = 172.

Anhydride maléique (point de fusion 56-57°). Densité prise dans la vapeur d'aniline = 94-98,26; densité théorique rapportée à l'hydrogène = 98.

Les auteurs croient qu'on ne peut expliquer l'isomérie des deux acides qu'en admettant que l'un est un composé saturé, tandis que l'autre n'est pas saturé; ils donnent les formules suivantes (2) :

$$\begin{array}{l} CH.CO^2H \\ \| \\ CH.CO^2H \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} -CH.CO^2H \\ | \\ -CH.CO^2H. \end{array}$$

(1) *Zeitschrift für Chemie* [2], t. VII, p. 712.

(2) Cette supposition nous paraît des plus invraisemblables, car, établir pour une combinaison non saturée la seconde formule, c'est faire le carbone *triato-*

Les auteurs ont essayé d'unir le chloral directement au cyanogène pour obtenir le dicyanure

$$CCl^3.C(HO)(CAz)^2,$$

qui, par saponification, aurait pu fournir un acide malique trichloré. Mais en saturant le chloral de cyanogène et en chauffant la solution en vase clos, ils n'ont pu effectuer la combinaison des deux substances.

Ils ont alors essayé d'unir le chloral au cyanure de méthyle, en chauffant les deux substances en vase clos; mais à la place du corps

$$CCl^3.C(OH).CAzCH^3,$$

qui aurait dû se former, ils ont obtenu une substance de la formule : $C^6H^{10}Cl^4Az^4O$, cristallisant en beaux cristaux peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sur une nouvelle série d'acides organiques, par M. P. GRIESS (1).

L'auteur a signalé à plusieurs reprises l'existence d'une base $C^{10}H^{12}Az^2O^3$, qui se forme notamment par l'action du cyanogène sur une solution alcoolique d'acide amidobenzoïque. On obtient une combinaison de même composition, mais douée de caractères différents, l'éther uramidobenzoïque, par l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de l'éther amidobenzoïque (2).

L'auteur a tenté la synthèse du composé basique par l'action de l'éther cyanique sur l'acide amidobenzoïque:

$$C^7H^7AzO^2 + C^3H^5AzO = C^{10}H^{12}Az^2O^3.$$

Les deux corps s'unissent facilement, mais le produit résultant n'est ni le composé basique, ni l'éther uramidobenzoïque. Ce troi-

mique. D'ailleurs les auteurs omettent une formule qui rend parfaitement compte de la transformation en acide succinique et dans laquelle nous trouvons un atome de carbone *diatomique*, fait qui n'est pas sans analogies. Les acides maléique et fumarique peuvent être représentés par les formules :

$$\begin{matrix} CH.CO^2H \\ \| \\ CH.CO^2H \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^2.CO^2H \\ | \\ =C.CO^2H. \end{matrix}$$

Les faits connus ne permettent pas de décider d'une manière certaine à laquelle des deux formules chacun des acides correspond. (A. H.)

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 453.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 125.

sième isomère est un acide bien caractérisé. Sa préparation est facile : il suffit d'ajouter, dans le rapport de leur poids moléculaire, du cyanate d'éthyle à l'acide amidobenzoïque en solution alcoolique saturée et froide. Après douze heures, le nouvel acide se sépare en cristaux blancs, qu'on purifie par recristallisation dans l'alcool faible. Les eaux mères en fournissent une nouvelle quantité.

Le nouvel acide n'est que peu soluble dans l'eau bouillante et se dépose en aiguilles brillantes ; il est assez peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant. Il cristallise en tables hexagonales ou en petits prismes par l'évaporation de sa solution alcoolique froide. Il rougit le tournesol et neutralise les bases. Chauffé, il fond, se boursoufle et se transforme en une substance neutre, insoluble dans tous les dissolvants. L'acide est soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, qui ne l'altère pas. La potasse bouillante en dégage des vapeurs ammoniacales. L'acide nitrique le transforme en un dérivé nitré jaune.

Le *sel de baryum* $(C^{10}H^{11}Az^2O^3)^2Ba$ est en aiguilles microscopiques solubles dans l'eau froide et renfermant $3H^2O$.

Le *sel d'argent* $C^{10}H^{11}Az^2O^3.Ag$ se précipite en lamelles blanches.

L'auteur est porté à envisager cet acide comme de l'*acide éthyluramidobenzoïque*

$$C^6H^4\left(\begin{matrix}CO\\C^2H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\Big)',(CO^2H)';$$

son isomère, l'uramidobenzoate d'éthyle étant

$$C^6H^4\left(\begin{matrix}CO\\H^3\end{matrix}\right\}Az^2\Big)',(CO^2C^2H^5)'.$$

Les acides amidodracylique et anthranilique donnent des acides correspondants par l'action du cyanate d'éthyle.

L'auteur termine en rappelant le travail analogue de MM. Cahours et Gal, publié il y a deux ans (1); ces savants ont dû obtenir l'acide éthyluramidobenzoïque par l'union de l'éther cyanique avec l'acide amidobenzoïque.

Synthèse de tannins sulfurés, par **M. H. SCHIFF** (2).

L'auteur, ayant montré que l'oxychlorure de phosphore transforme deux molécules d'acide gallique en un anhydride identique

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 449.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 661. — 1872, n° 14.

avec le tannin, a essayé la même action sur des acides sulfurés et est arrivé ainsi à obtenir une nouvelle classe de composés présentant les caractères des tannins.

L'oxychlorure de phosphore dissout vers 60° l'acide phénolsulfureux; il se sépare de l'acide métaphosphorique et il se dégage HCl. Si l'on distille l'excès d'oxychlorure, il reste une masse qui durcit par le refroidissement et qui s'échauffe au contact de l'eau; on la lave plusieurs fois, et quand l'eau froide n'enlève plus rien on dissout le résidu dans de l'eau chaude. Cette solution, additionnée de HCl concentré, laisse déposer presque toute la matière organique sous la forme d'une poudre farineuse blanche qui est un acide monobasique

$$C^{12}H^{10}S^2O^7 = 2C^6H^6SO^4 - H^2O,$$

donnant avec le chlorure ferrique une coloration violette et avec l'anhydride acétique un dérivé mono-acétylé; il renferme donc encore un groupe phénique, et sa constitution peut être représentée par la formule

$$\begin{matrix} C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ SO^2 \end{matrix}\right. \\ C^6H^4\left\{\begin{matrix} O- \\ SO^2OH. \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

C'est un anhydride éthéré constituant un véritable tannin. Sa précipitation par les acides et les sels est bien plus prononcée que pour l'acide digallique; il a une tendance moins marquée à s'oxyder à l'air. Le dérivé acétylique ne colore plus le chlorure ferrique. Ses réactions avec les solutions métalliques sont en général celles du tannin.

A l'acide phénolsulfureux correspondent trois anhydrides primaires:

I	II	III
$C^6H^4\{SO^2OH$; O ; $C^6H^4\{SO^2OH$	$C^6H^4\{OH, SO^2\}$; O ; $C^6H^4\{SO^2, OH$	$C^6H^4\{OH, SO^2$; $C^6H^4\{O-, SO^2OH.$
Anhydride alcoolique.	Anhydride acide.	Anhydride-éther.

Le premier est l'acide disulfureux dérivé de l'éther phénique.

L'auteur a tenté d'obtenir le second en chauffant l'acide phénolsulfureux à 200°. Le produit dissous dans l'eau donne par l'acide chlorhydrique des flocons colorés. Mais ce corps renferme $C^6H^4SO^2$.

Le troisième est le premier exemple d'un anhydride d'acide sulfoconjugué préparé directement. L'auteur a employé la même méthode pour transformer de nouveau le pyrogallol (acide pyrogalli-

que) en un tannin. M. Rosing avait déjà reconnu que le pyrogallol peut donner un acide sulfoconjugué, mais dont la purification est fort difficile. L'auteur y arrive de la manière suivante. On dissout une molécule d'anhydride sulfurique dans une molécule d'acide SO^4H^2 parfaitement exempt de fer et de vapeurs nitreuses ; cet acide disulfurique pur transforme directement le pyrogallol en un acide sulfoconjugué. Si l'on emploie 25 gr. de pyrogallol pour 10^{cc} d'acide sulfurique fumant, le mélange se solidifie après deux minutes; après dix minutes tout le pyrogallol s'est transformé en acide sulfoconjugué cristallisé, à peu près incolore.

L'*acide pyrogallolsulfureux* $C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\SO^2OH\end{matrix}\right.$ est le véritable analogue de l'acide gallique $C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH^3)\\COOH\end{matrix}\right.$. Il est plus soluble que ce dernier, ainsi que ses sels. Il donne la même réaction avec l'eau de baryte, et l'oxychlorure de phosphore le transforme en une combinaison qui correspond à l'acide digallique.

On chauffe le mélange d'abord vers 60°, puis à 90-100°; le mélange se transforme en une gelée violette qu'on épuise d'abord par de l'éther absolu et qu'on traite ensuite comme cela a été dit pour l'anhydride phénolsulfureux. L'anhydride que l'on obtient se sépare en flocons incolores par l'addition de HCl. Il est à l'acide pyrogallolsulfureux ce que le tannin est à l'acide gallique.

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\COOH\end{matrix}\right.\qquad\qquad C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\SO^2OH.\end{matrix}\right.$$

Acide gallique. Acide pyrogallolsulfureux.

$$\begin{matrix}C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\CO\end{matrix}\right.\\C^6H^2\left\{\begin{matrix}O-\\(OH)^2\\COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}C^6H^2\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\SO^2\end{matrix}\right.\\C^6H^2\left\{\begin{matrix}O-\\(OH)^2\\SO^2OH.\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Acide tannique. Acide sulfotannique.

Les propriétés de l'acide sulfotannique rappellent complétement celles du tannin. L'acide chlorhydrique bouillant le transforme en acide pyrogallolsulfureux.

Sur la constitution de la coumarine, par M. H. SCHIFF (1).

La synthèse de la coumarine par l'anhydride acétique et le salicylure de sodium a conduit M. Perkin à la formule

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 665. — 1872, n° 14.

$CO{=}C^6H^3{-}CO{-}CH^3$. Strecker et M. Fittig sont arrivés, par une interprétation différente, à la formule

$$C^6H^4{-}CH{=}CH\cdot CO.\quad \text{(avec pont }O\text{)}$$

Enfin M. Baesecke, envisageant la coumarine comme un phénol, la représente par

$$CO{=}C{=}CH{-}C^6H^4.OH.$$

Si la première formule était exacte, la coumarine devrait fournir de l'iodoforme par l'action de l'iode et de la potasse (réaction de M. Lieben) ; or cela n'a pas lieu. D'après la formule de M. Baesecke, la coumarine devrait donner une coloration avec le chlorure ferrique et un dérivé acétylé par l'action de l'anhydride acétique ; il n'en est rien, cette formule doit donc être également rejetée.

M. Baesecke regardait le mélilotate de coumarine décrit par M. Zwenger comme l'analogue de la quinhydrone. Cependant les relations de ces corps ne sont pas analogues. En admettant la formule de Strecker, le mélilotate de coumarine est un anhydride-éther

$$O\left\langle\begin{array}{l}C^6H^4{-}CH{=}CH{-}CO.OH\\CO{-}CH{=}CH{-}C^6H^4OH.\end{array}\right.$$

Sur l'acide et sur l'éther galliques, par **M. H. SCHIFF** (1).

La formule de l'acide gallique qui exprime le mieux ses relations, notamment avec l'acide pyrogallique, et sa synthèse par l'acide di-iodosalicylique est

$$C^6H^2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\OH\\OH\\OH.\end{array}\right.$$

D'après cette formule, on doit pouvoir y introduire trois radicaux d'acides ; or, d'après M. Nachbauer, le chlorure d'acétyle donne un dérivé tétracétylé, tandis que les chlorures de butyryle et de benzoyle ne donnent que des dérivés bisubstitués. C'est pour faire disparaître ces divergences que l'auteur a entrepris ce travail.

Qu'on fasse agir sur l'acide gallique le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique en excès, on obtient le même dérivé. Après six à huit heures d'ébullition, on distille la majeure partie du chlorure ou de l'anhydride, et l'on ajoute de l'eau au résidu. Enfin on fait

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 209. — 1872, n° 8.

recristalliser dans l'alcool bouillant le produit qui se sépare. Celui-ci présente tout à fait les caractères de l'acide tétracétylogallique de M. Nachbauer; il ne donne pas de réaction avec le chlorure ferrique; pourtant sa solution alcoolique est précipitée par l'acétate de plomb. L'eau bouillante le décompose, ainsi que la potasse à froid. L'absence de réaction avec le chlorure ferrique montre que le produit ne renferme plus d'hydroxyle phénylique. L'analyse élémentaire peut difficilement décider si ce produit est tri- ou tétracétylé; mais le dosage de l'acétyle montre que c'est de l'acide triacétylogallique :

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}COOH\\(O.C^2H^3O)^3.\end{matrix}\right.$$

En effet, on a trouvé 42,6 % d'acétyle au lieu de 43,5.

Le produit de l'action du chlorure de benzoyle est, non de l'acide gallique dibenzoïque, mais de l'acide tribenzoylogallique, ainsi que le montrent les analyses très-concluantes de l'auteur. Ce produit est une résine blanche, qui se ramollit vers 85°, sans odeur ni saveur, sans réaction sur le chlorure ferrique. M. Nachbauer indique que ce corps est très-soluble dans l'alcool, et c'est ce que n'a pas observé l'auteur.

M. Nachbauer a exprimé l'opinion que la résine de benjoin est un composé analogue au dérivé benzoïque de l'acide gallique. A la vérité, ce dernier donne de l'acide benzoïque par sublimation, mais la quantité d'acide benzoïque que fournit la résine de benjoin (1/7) est trop faible ; en outre, le produit artificiel donne par la distillation un produit différent de l'acide benzoïque, et qui est peut-être de la benzophénone.

L'éther gallique est un composé susceptible de fournir des indications précieuses relativement à la constitution de l'acide gallique. Il a d'abord été obtenu par M. Grimaux, en 1864, puis, récemment, par MM. Zwenger et Ernst. L'auteur a obtenu une combinaison plombique de cet éther en versant sa solution aqueuse dans un excès d'une solution d'acétate de plomb. Il se précipite une poudre blanche, qui jaunit par la dessiccation. Ce dérivé renferme

$$[C^7H^2(C^2H^5)O^5]^2Pb^3.$$

L'éther gallique renferme donc encore 3 atomes d'hydrogène, *non basiques*, remplaçables par un métal.

Le dérivé plombique est soluble dans l'acide acétique concentré, et cette solution a fourni à MM. Zwenger et Ernst un dérivé

acétique cristallisable renfermant 42,8 à 45,8 % de plomb. La formule

$$C^6H^2\begin{cases} COO(C^2H^5) \\ (OH)^2 \\ OPb.OC^2H^3O \end{cases}$$

en exige 44,7.

Le composé triplombique, bouilli avec de l'iodure d'éthyle et de l'alcool, donne de l'iodure de plomb; la liqueur filtrée laisse un résidu d'où l'éther extrait un produit sirupeux très-amer, à peine soluble dans l'eau.

D'après ce qui précède, l'éther gallique doit pouvoir donner un dérivé acétylique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'anhydride acétique, l'eau sépare du produit une huile jaune qui, après huit mois, a laissé déposer des cristaux insolubles dans l'eau :

$$C^6H^2\begin{cases} CO.OC^2H^5 \\ (O.C^2H^3O)^3. \end{cases}$$

L'*éther triacétylogallique* est inodore et sans saveur, soluble dans l'alcool; il ne colore pas le chlorure ferrique. L'eau bouillante le décompose peu à peu. L'acide sulfurique le transforme en acide rufigallique et acide acétique.

Tous ces faits justifient pleinement la formule adoptée par l'auteur pour l'acide gallique.

Pour obtenir l'éther gallique pur, l'auteur évapore à 70° la solution gallique saturée d'acide chlorhydrique, puis mélange le résidu épais avec du carbonate de baryum; ce mélange est facile à dessécher et à pulvériser; l'éther lui enlève alors facilement le gallate d'éthyle pur.

L'éther gallique donne par la distillation un sublimé que M. Grimaux a envisagé comme de l'acide éthylpyrogallique. D'après l'auteur, ce sublimé renferme de l'acide pyrogallique, extractible par l'alcool et un corps insoluble dans ce liquide, qui n'est autre que de l'acide rufigallique.

Enfin, le résidu final n'est pas du charbon, mais de l'acide gallulmique, soluble dans la potasse: $C^6H^3\begin{cases} OH \\ O \end{cases}$.

Sur les anhydrides de l'acide salicylique, par M. H. SCHIFF (1).

Gerhardt a obtenu par l'action de $POCl^3$ sur le salicylate de sodium l'*anhydride* $C^{14}H^{10}O^5 = 2C^7H^6O^3 - H^2O$, que M. Kraut a éga-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 218. — 1872, n° 8.

lement obtenu par le dédoublement de l'acide acétosalicylique, en même temps qu'une combinaison $C^{28}H^{18}O^{9}$, l'*acide trisalicylo-salicylique*. Gerhardt a en outre décrit un autre produit qu'il a nommé *salicylide*, et auquel il assigne la formule $C^{14}H^{8}O^{4}$, tandis que M. Kraut l'envisage comme de l'acide *heptasalicylo-salicylique :*

$$C^{56}H^{34}O^{17} = 8C^{7}H^{6}O^{3} - 7H^{2}O.$$

M. Krant envisage l'anhydride de Gerhardt comme de l'acide salicylo-salicylique :

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ O- \\ CO \\ OH. \end{array}\right.$$

Sa formation par l'acide acétosalicylique $C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ OC^{2}H^{3}O \end{array}\right.$, avec élimination d'anhydride salicylique, plaide en faveur de la formule

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} CO.OH \\ O \\ CO.OH. \end{array}\right.$$

L'absence de réaction avec le chlorure ferrique indique du reste que ce composé ne renferme plus d'oxhydryle phénylique.

L'acide salicylique se dissout dans l'oxychlorure de phosphore; il se dégage HCl, et la solution se trouble et laisse déposer une substance cristalline, qui n'est autre que de l'acide métaphosphorique. Le liquide décanté, privé de l'excès d'oxychlorure par la distillation, traité par de la glace, puis par de l'eau bouillante, enfin évaporé à sec et repris par l'alcool absolu, fournit une solution qui laisse d'abord déposer une matière résineuse, puis, après quelques jours, une masse cristalline ayant la composition de la *salicylide :*

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} O \\ CO \end{array}\right. = C^{7}H^{4}O^{2}.$$

Sa formule doublée peut s'écrire

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{array}{l} O-CO \\ CO-O \end{array}\right\}C^{6}H^{4}.$$

La réaction a évidemment lieu d'après l'équation

$$2C^{7}H^{6}O^{3} + POCl^{3} = 2C^{7}H^{4}O^{2} + PO^{3}H + 3HCl.$$

La salicylide fond à 195-200° (en tubes capillaires) et se décompose peu à peu; elle n'est en pleine fusion qu'à 220°; par le refroidissement, elle se prend en une masse vitreuse. La potasse la trans-

forme en acide salicylique. Avec l'acide sulfurique, elle se comporte comme la combinaison suivante.

La résine blanche, déposée avant la salicylide, est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant, la benzine et l'éther. Elle a pour composition

$$C^{28}H^{18}O^{9} = 4C^{7}H^{6}O^{3} - 3H^{2}O;$$

l'auteur la nomme *tétrasalicylide*. Elle se ramollit vers 200°, fond à 230° et se décompose vers 250°. Elle ne donne pas de réaction avec le chlorure ferrique et donne avec l'acétate de plomb alcoolique un précipité floconneux. L'acide sulfurique chaud la dissout, et si l'on ajoute de l'eau, rien ne se précipite, car elle se transforme en *acide sulfosalicylique*. On peut l'envisager comme le premier anhydride de l'acide disalicylique :

$$\begin{array}{l|l}
C^{6}H^{4} & CO.OH \\
 & O \\
C^{6}H^{4} & \left.\begin{array}{l}CO \\ CO\end{array}\right\} O \\
C^{6}H^{4} & \\
 & O \\
C^{6}H^{4} & CO.OH.
\end{array}$$

L'oxychlorure de phosphore agit sur l'acide nitrosalicylique à peu près comme sur l'acide salicylique.

Produit de condensation de l'aldéhyde salicylique. — Si l'on délaye de l'hélicine dans de l'oxychlorure de phosphore, on obtient après vingt-quatre heures une substance amorphe rouge. Le produit, privé d'oxychlorure par l'éther anhydre, réagit vivement au contact de l'eau ; aussi faut-il refroidir par l'addition de glace ; on lave plusieurs fois par décantation et on recueille le produit sur un filtre. Les eaux de lavage renferment un dérivé phosphorique du glucose.

Le composé rouge est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool ; les alcalis le dissolvent avec une belle coloration violette et l'abandonnent de nouveau par l'addition d'un acide ; c'est ainsi qu'il a été débarrassé d'acide phosphorique ; cependant il en reste toujours assez pour altérer les résultats de l'analyse. Ce composé représente un produit de condensation :

$$C^{14}H^{10}O^{3} = 2C^{7}H^{6}O^{2} - H^{2}O;$$

cependant les analyses ne sont pas concluantes. Il n'a pas d'analogie avec les produits rouges qui se forment par l'action de l'acide sulfurique sur la salicine. Il ne se forme pas par l'action de $POCl^{3}$ sur la salicine, mais bien par son action sur l'aldéhyde salicylique.

Celle-ci se colore successivement en vert, en bleu, en violet, et l'on obtient finalement une bouillie du produit rouge.

L'oxychlorure de phosphore n'agit pas à froid sur les aldéhydes benzoïque et cuminique.

Quant au dérivé phosphorique qui se trouve dans les eaux de lavage du produit rouge, il renferme probablement

$$\begin{matrix} C^6H^{10}O^5 \\ \\ C^6H^{10}O^5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} PO(OH)^2 \\ O \\ PO(OH^2), \end{matrix}\right.$$

et résulte de la décomposition du chlorure correspondant, formé d'après l'équation

$$2\left\{\begin{matrix} C^6H^{10}O^5 \\ C^7H^6O^2 \end{matrix}\right\} + 2POCl^3 = C^{14}H^{10}O^3 + 2HCl + \begin{matrix} C^6H^{10}O^5 \\ \\ C^6H^{10}O^5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} PO.Cl^2 \\ O \\ PO.Cl^2 \end{matrix}\right.$$

Cet acide saccharo-phosphorique avait déjà été entrevu par M. Amato, qui l'a soumis à une nouvelle étude. Les eaux de lavage du produit rouge précédent furent neutralisées par du carbonate de sodium et évaporées à consistance sirupeuse; le résidu fut ensuite traité par l'alcool absolu, qui laissa le chlorure et le phosphate de sodium. La solution alcoolique fut évaporée et le résidu traité de même. Il resta finalement une masse vitreuse jaunâtre, facile à pulvériser, entièrement soluble dans l'alcool absolu, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Ce composé, après avoir été chauffé avec de l'acide sulfurique, donne les réactions ordinaires de l'acide phosphorique et du glucose. Il a pour composition :

$$\begin{matrix} C^6H^{10}O^5 \\ \\ C^6H^{10}O^5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} PO(ONa)^2 \\ O \\ PO(ONa)^2, \end{matrix}\right.$$

d'après les analyses de M. Amato. Les cendres qu'il laisse sont du pyrophosphate de sodium pur.

L'anhydride acétique décompose ce sel en donnant du glucose, du phosphate et de l'acétate de sodium. Sa solution acétique ne précipite ni le chlorure de baryum ni l'acétate de plomb.

Le sel de plomb, obtenu en neutralisant l'acide libre par du carbonate de plomb, forme de belles aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool, avec une réaction acide, insolubles dans l'éther, fusibles à 187° et se décomposant à 190°. Il renferme

$$\begin{matrix} C^6H^{10}O^5 \\ \\ C^6H^{10}O^5 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} PO \\ O \\ PO \end{matrix}\right.\left\{\begin{matrix} OH \\ O \\ O \\ OH. \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ \rangle Pb \\ \\ \end{matrix}$$

Les cendres qu'il laisse sont formées de métaphosphate de plomb. Il existe aussi un sel basique cristallisant difficilement, à réaction alcaline.

Recherches sur le diphényle, par M. G. SCHULTZ (1).

L'auteur a préparé le diphényle par la méthode de M. Fittig et par celle de M. Berthelot. La première fournit un meilleur rendement; mais la seconde est bien plus commode et plus expéditive.

M. Carstanjen a obtenu de l'acide benzoïque par l'action de l'anhydride chlorochromique sur le diphényle; cette oxydation s'effectue tout aussi bien par l'action de l'acide chromique sur sa solution acétique.

On obtient le *diphényle monobromé* $C^{12}H^9Br$ par l'action du brome sur la solution du diphényle dans le sulfure de carbone. Il cristallise en lamelles fusibles à 89° et bouillant à 310°. Il donne par oxydation de l'acide parabromobenzoïque; le brome y occupe donc la position la plus éloignée du second groupe phényle. Le *dibromodiphényle* fournit également de l'acide parabromobenzoïque.

Chauffé longtemps à 280° avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127° et du phosphore rouge, le diphényle n'est nullement modifié.

Synthèse des monamines aromatiques par déplacement moléculaire, par M. A. W. HOFMANN (2).

L'auteur a montré il y a un an, avec M. Martius, que l'alcool méthylique, en agissant sur le chlorhydrate d'aniline, produit une substitution de méthyle non-seulement à l'hydrogène typique, mais jusque dans le groupe phényle lui-même, donnant ainsi des homologues supérieurs de la diméthylaniline. Il est probable que l'acide chlorhydrique du sel d'aniline transforme l'alcool méthylique en chlorure, et que celui-ci agit ensuite par substitution. Mais ce qui est remarquable, c'est qu'on n'obtient jamais ainsi de bases quaternaires, ce qui a généralement lieu lorsqu'un chlorure d'alcool agit sur une base ternaire. Il était donc intéressant d'étudier l'action d'une température élevée et de la pression sur les sels des bases

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 682. — 1872, n° 14.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 704. — 1872, n° 14.

quaternaires. L'auteur a choisi pour cela l'iodure de triméthylphénylammonium

$$C^6H^5.CH^3.CH^3.CH^3AzI.$$

L'expérience a montré qu'on obtient successivement, par l'action de la chaleur, de l'iodhydrate de diméthyltoluidine :

$$C^6H^4.CH^3.CH^3.CH^3AzI=(C^6H^4.CH^3).CH^3.CH^3Az.HI,$$

de l'iodhydrate de méthylxylidine :

$$(C^6H^4.CH^3)CH^3.CH^3Az.HI=[C^6H^3(CH^3)^2].CH^3.HAz.HI,$$

et enfin de l'iodhydrate de cumidine (triméthylphénylamine) :

$$[C^6H^3(CH^3)^2].CH^3.HAz.HI=[C^6H^2(CH^3)^3].HHAz.HI.$$

C'est-à-dire que les groupes méthyle passent successivement dans le phényle, à la place d'un atome d'hydrogène; en d'autres termes, l'amine quaternaire se transforme successivement en amines ternaire, secondaire et primaire, à mesure que la température s'élève.

La diméthylaniline qui a servi de point de départ pour ces recherches était un liquide bouillant, après rectification, à 192° (M. Lauth avait indiqué la température de 202°) et se concrétant à +0°,5. Densité = 0,9553. Elle a été transformée en iodure de triméthylphénylammonium par l'action de l'iodure de méthyle. Néanmoins, dans le cours de ces recherches, on s'est contenté de chauffer directement une molécule de diméthylaniline avec une molécule d'iodure de méthyle, sans isoler l'iodure quaternaire, dont la formation est du reste à peu près instantanée.

L'iodure quaternaire n'est pas modifié à 200°; mais chauffé à 220-230° pendant un jour, il se prend par le refroidissement en une masse transparente, ayant l'apparence du miel et sans trace de cristallisation. Si la température est portée à 335°, on observe un nouveau changement et la masse colorée se concrète par le refroidissement en une masse radiée dure.

Examen des amines formées a 220-230°. — Lorsqu'on ajoute un alcali à l'iodure transformé, l'amine libre se sépare sous la forme d'une huile jaunâtre qui surnage. C'est un mélange de plusieurs bases, difficiles à séparer par distillations fractionnées. Cependant celle qui bout à la température la plus basse se laisse isoler assez facilement. C'est la *diméthyltoluidine* bouillant à 186°; densité = 0,9324. Ses sels cristallisent difficilement; le chloroplatinate renferme

$$2[C^6H^4.CH^3)(CH^3)^2Az.HCl].PtCl^4.$$

Ce qui montre que c'est bien une base ternaire, c'est l'action de l'iodure de méthyle, qui s'y combine à 100° pour donner l'*iodure de triméthyltoluylammonium*

$$C^6H^4(CH^3)(CH^3)^3.AzI.$$

Ce sel cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles se colorant à l'air et fusibles à 210° en s'altérant. Le chloroplatinate a également été analysé ; il est en longues aiguilles jaune-orange, peu solubles.

L'huile dont on avait séparé la diméthyltoluidine bouillait de 187 à 260° ; les portions passant de 187 à 195° peuvent être envisagées comme de la diméthyltoluidine ; celles de 195 à 220° furent partagées en cinq fractions qui toutes se trouvèrent être des mélanges ; la séparation était donc impossible, et on dut recourir à la méthylisation pour en caractériser les éléments. Les quatre fractions

de 200 à 203 ; de 203 à 208 ; de 208 à 212 ; de 212 à 220,

donnèrent toutes de l'iodure de triméthyltoluylammonium pur, ne pouvant évidemment résulter que d'une diméthyltoluidine existant dans les portions supérieures. Il s'agissait de savoir si celle-ci est identique à celle qui distille à 186° ou si elle constitue un isomère. Pour éclaircir cette question, l'iodure quaternaire formé fut transformé en dérivé hydroxylé, et celui-ci fut distillé pour obtenir la base ternaire. On obtint ainsi une base liquide, incolore, de 0,9368 de densité, ayant la composition de la diméthyltoluidine, mais un point d'ébullition tout à fait différent, car elle bout à 205°. On peut donc regarder comme positif qu'il se forme *deux diméthyltoluidines isomériques* par l'action de la chaleur sur l'iodure de triméthylphénylammonium. Ces deux isomères correspondent sans doute aux deux toluidines, solide et liquide. L'auteur les a comparées à celle que fournit la toluidine solide par méthylisations successives. La base obtenue ainsi bouillait à 210°. Densité = 0,938. Son odeur était la même que celle de la base bouillant à 205°, mais très-différente de celle qui bout à 186°. Toutes trois peuvent être refroidies à — 10° sans se solidifier. Cette troisième diméthyltoluidine est-elle encore un isomère ? Cela n'aurait rien d'invraisemblable, puisqu'on connaît trois toluidines isomériques, dont les points d'ébullition sont encore plus rapprochés. Pour avoir une certitude à cet égard, il faudrait transformer les deux autres toluidines en dérivés diméthylés.

Méthylxylidine. — Le résultat de la méthylisation des portions

passant de 195 à 220° renferme d'autres produits que l'iodure de triméthyltolylammonium. Lorsqu'on ajoute de l'eau au produit, il se sépare une base liquide de 0,9293 de densité, bouillant à 196°, ne se concrétant pas à — 10° et donnant un chloroplatinate cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques. Son analyse a montré qu'on a affaire à la *diméthylxylidine*

$$[C^6H^3(CH^3)^2](CH^3)^2Az.$$

Cette amine tertiaire existe aussi à l'état d'iodhydrate à côté de l'iodure de triméthyltolylammonium; pour la mettre en liberté, on ajoute de la soude à la solution aqueuse et on distille à la vapeur d'eau; la base tertiaire distille seule. Elle a été analysée.

Pour établir avec certitude le degré de substitution de cette base, on la soumit à l'action de l'iodure de méthyle. Mais ce dernier n'exerce pas d'action à 100°; ce n'est qu'à 150° que l'union s'effectue lentement, et cela d'une manière toujours incomplète; la petite quantité de sel produite fut insuffisante pour sa purification, et on dut le transformer en un chloroplatinate dont l'analyse conduisit à la formule du chloroplatinate de triméthylxylylammonium

$$2\left[[C^6H^3.(CH^3)^2](CH^3)^3.AzCl\right].PtCl^4.$$

La difficulté avec laquelle la diméthylxylidine s'unit à l'iodure de méthyle explique sa présence dans les produits de méthylisation des bases résultant de l'action de la chaleur sur l'iodure de triméthylphénylammonium.

Il résulte de ce qui précède que les produits de cette action, distillant de 195 à 220°, sont essentiellement formés de diméthyltoluidine, de méthylxylidine et d'un peu de diméthylxylidine résultant d'une réaction secondaire. La première se transforme par la méthylisation en iodure de triméthyltoluylammonium; la seconde en iodhydrate de diméthylxylidine, tandis que la dernière reste intacte. Indépendamment de ces bases, les produits renferment sans doute des traces de cumidine méthylée.

Pour compléter ce qui est relatif à la diméthylxylidine, l'auteur a voulu la comparer à celle qui résulte de la méthylisation de la xylidine accompagnant l'aniline brute et bouillant à 216°. La diméthylxylidine ainsi obtenue bouillait à 203°, par conséquent à 7° plus haut que l'autre. Elle s'en distinguait, en outre, par une facilité beaucoup plus grande à s'unir à l'iodure de méthyle pour donner l'iodure quaternaire.

Examen des amines formées a haute température. — La seule base primaire qui puisse prendre naissance est la *cumidine* $[C^6H^2(CH^3)^2]H^2Az$. Dans le fait, c'est elle qui constitue le produit principal; mais il ne faut pas s'étonner si, vu la température de l'expérience, il se forme des produits secondaires.

Si l'on traite le produit de la réaction par l'eau et si l'on distille la liqueur acide dans un courant de vapeur d'eau, il passe une huile incolore, formée en grande partie d'hydrocarbures qui seront étudiés plus tard. En neutralisant ensuite par la soude et distillant de même, on recueille la monamine sous la forme d'une huile jaunâtre, bouillant après dessiccation de 225 à 260°, mais fournissant après plusieurs rectifications un produit à 208° et d'autres vers 300°, tandis que la majeure partie passe de 217 à 230°. Les bases inférieures, aussi bien que les bases supérieures, sont caractérisées comme bases primaires, par la facilité avec laquelle elles forment des sels cristallisables et peu solubles.

Une autre expérience qui montre que l'on a affaire à des amines primaires, est la suivante : traitées par le chlorure de benzoyle, elles s'échauffent et fournissent une masse cristalline d'où l'eau extrait du chlorhydrate, et qui laisse des combinaisons benzoyliques insolubles, cristallisables dans l'alcool. Seules les amines primaires produisent ces réactions.

Toutes les portions distillant de 217 à 230° possèdent la composition de la cumidine; on pourrait donc supposer qu'elles renferment plusieurs isomères. Aucune de ces portions ne se concrète à —10°. Les chloroplatinates qu'elles fournissent ont toutes la même composition

$$2\left[C^6H^2(CH^3)^3]H^2Az.HCl\right].PtCl^4.$$

Les chlorhydrates, très-bien cristallisés, ont également été analysés; leurs eaux mères ont fourni le même chloroplatinate. Les bases mises en liberté de ces sels ont toutes sensiblement le même point d'ébullition, de 225 à 227°, et la même densité, 0,9633, de sorte qu'il est probable qu'elles constituent toutes la *même* cumidine.

La cumidine dérivée de l'aniline ne donne pas de matière colorante par l'action du bichlorure de mercure; mais si on la mélange à de l'aniline, on obtient aussitôt une belle matière rouge-cramoisi que l'auteur se propose d'étudier.

La cumidine (portion de 226 à 228°) fut soumise à l'action de l'iodure de méthyle qui s'y unit vivement à la température ordi-



naire. La base de l'iodhydrate obtenu fut traitée de même; il faut chauffer pour achever la réaction. La base diméthylée, séparée de l'iodhydrate ainsi obtenu, bout à 213-214°; il y a donc ici, comme dans d'autres cas, abaissement du point d'ébullition par suite de l'introduction du méthyle. Densité $=0,9076$. Comme toutes les bases tertiaires, elle forme des sels très-solubles; elle donne un chloroplatinate bien cristallisé

$$2\left[[C^6H^2(CH^3)^3](CH^3)^2Az.HCl\right].PtCl^4.$$

On n'a pas réussi à transformer la cumidine diméthylée en iodure quaternaire. Cependant l'auteur a obtenu précédemment, avec M. Martius, une diméthylcumidine donnant facilement de l'iodure de triméthylcumidylammonium par l'action de l'iodure de méthyle. L'auteur reviendra plus tard sur l'isomérie des cumidines.

Transformation de l'aniline en toluidine, par M. A. W. HOFMANN (1).

Les sels de méthylaniline, chlorhydrate et iodhydrate, peuvent être chauffés à 230° sans subir de modification. Mais si l'on élève la température à 335°, le méthyle contenu dans le groupe amidé se déplace pour entrer dans le groupe phényle en en faisant sortir un atome d'hydrogène; en d'autres termes, la méthylaniline se transforme en toluidine :

$$C^6H^5(CH^3).HAz.HCl = C^6H^4(CH^3)HHAz.HCl.$$

Il suffit, pour produire cette transformation, de chauffer une molécule de chlorhydrate d'aniline pur avec une molécule d'alcool méthylique, d'abord vers 250°, pour produire le chlorhydrate de méthylaniline, puis à 350°. La masse cristalline obtenue est soluble dans l'eau. La potasse sépare de cette solution la toluidine produite. On la purifie par distillation dans un courant de vapeur; elle se concrète sous la forme d'une masse blanche et brillante. Cette toluidine fond à 45°; son chloroplatinate a été analysé.

Ce qui est remarquable, c'est que l'iodhydrate de méthylaniline fournit, dans les mêmes conditions, de la toluidine liquide (l'auteur n'a pas encore déterminé laquelle des deux).

Des recherches analogues sur la naphtylamine offriront un grand intérêt. Les dérivés méthylés de la naphtylamine s'obtiennent assez aisément; leurs sels cristallisent très-bien.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 720. — 1872, n° 14.

En terminant, l'auteur appelle l'attention sur les produits secondaires de l'action de la chaleur sur l'iodure de triméthylphénylammonium. Il a obtenu des bases bouillant à une température très-élevée et produisant à 330° une amine magnifiquement cristallisée et ayant pour composition, d'après l'analyse du chlorhydrate et du chloroplatinate, $C^{11}H^{17}Az$; c'est probablement l'amine primaire

$$[C^6(CH^3)^3]H^2Az.$$

Enfin, dans la même réaction, il se forme un hydrocarbure cristallisé, fusible à 136° et bouillant de 230 à 240°. Son analyse a conduit à la formule $C^{12}H^{18}$. C'est peut-être la benzine hexaméthylée $C^6(CH^3)^6$.

Sur la réaction de l'aniline sur la bromobenzine, par MM. V. MERZ et W. WEITH (1).

On sait que l'aniline ne réagit pas à chaud sur la bromobenzine. Les auteurs ont cherché à provoquer la réaction en introduisant du potassium dans l'aniline. Le sodium n'attaque pas l'aniline, mais le potassium s'y dissout facilement. Le produit obtenu réagit très-vivement sur la bromobenzine. L'excès d'aniline ayant été enlevé, il reste un produit huileux qui se concrète peu à peu. Par la distillation fractionnée, ce produit brut fournit de la *diphénylamine* et un corps bouillant à une température plus élevée, pour lequel l'analyse a conduit à la formule de la *triphénylamine* $(C^6H^5)^3Az$.

La triphénylamine forme des tables volumineuses peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans la ligroïne. C'est un corps parfaitement neutre, fusible à 126-127°, et distillant sans altération à une haute température. Soumise à l'influence de divers réactifs, la triphénylamine produit des couleurs bleues ou vertes.

La triphénylamine était plus abondante que la diphénylamine dans la réaction précédente, ce qui tend à prouver que l'aniline dipotassique C^6H^5,AzK^2 prédominait dans le produit de l'action du potassium sur l'aniline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 646. — 1872, n° 12.

Sur l'azophénylène dérivé de l'acide parazobenzoïque (azodracylique), par MM. Ad. CLAUS et H. PFEIFER (1).

M. Rasenack (2) a obtenu l'azophénylène par la distillation de l'azobenzoate de chaux. Le parazobenzoate ou dracylate de chaux donne le même azophénylène. On obtient dans le récipient une huile rouge foncé qui cristallise après quelque temps. Le produit recristallisé dans l'alcool, avec addition de noir animal, se dépose en longues aiguilles rouges sublimables en fines aiguilles jaunes, ainsi que l'a annoncé M. Rasenack. Son point de fusion et sa solubilité sont les mêmes. Le sulfhydrate d'ammoniaque le transforme de même en hydrazophénylène. L'identité entre les deux azophénylènes est complète.

Sur quelques dérivés de la benzine bibromée solide, par MM. V. MEYER et C. WURSTER (3).

Action de l'ammoniaque sur la nitrobibromobenzine. — De la nitrobibromobenzine, préparée par de la bibromobenzine bien cristallisée, fut chauffée à 200-210° avec de l'ammoniaque alcoolique concentrée, par portions de 5 gr., dans le but de la transformer en dérivé nitré de la phénylène-diamine. La liqueur noire provenant de la réaction ayant été versée dans de l'acide chlorhydrique concentré, il s'est séparé une résine qu'on a épuisée par de l'acide chlorhydrique bouillant. Lorsqu'on verse ensuite la solution brune dans l'eau, il se sépare une masse feutrée formée d'aiguilles jaune-orange, qu'on purifie par dissolution dans l'éther, puis dans l'acide chlorhydrique concentré et précipitation par l'eau. Ce corps renferme encore 1 atome de brome, le second étant remplacé par AzH^2. En prolongeant l'action de l'ammoniaque et en élevant la température, on ne pousse pas la réaction plus loin sans charbonner le produit.

La *bromonitramidobenzine* $C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)Br$ fond à 104°,5 et se sublime sans altération; elle distille facilement avec la vapeur d'eau, se dissout dans l'alcool et dans l'éther, fort peu dans l'eau froide; par contre elle est soluble dans l'eau bouillante. Les acides chlorhydrique et nitrique concentrés la dissolvent aisément et l'abandonnent de nouveau par l'addition d'eau. L'acide chlorhydrique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 610. — 1872, n° 13.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. xvii, p. 563.
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 632. — 1872, n° 13.

étendu la dissout à l'ébullition et l'abandonne par le refroidissement en belles aiguilles.

La solution chlorhydrique de bromonitramidobenzine colore le bois de sapin en jaune; cette coloration devient rouge à l'air. La solution aqueuse bouillante teint la laine et la soie en un jaune qui résiste au savon.

Les auteurs admettent dans la bromonitramidobenzine les positions 1, 2, 4; le groupe AzH^2 occupant la position 1; AzO^2 la position 2, et le brome la position 4.

Quoique ces résultats n'aient pas conduit au but cherché, ils peuvent cependant avoir leur importance au sujet de la constitution des phénylène-diamines. On admettait jusqu'à présent que la phénylène-diamine fusible à 140°, qui donne plus facilement de la quinone que celle qui fond à 63°, renferme les deux groupes AzH^2 dans des positions voisines. Les nouvelles recherches de M. Griess tendent d'un autre côté à prouver que c'est la phénylène-diamine fusible à 99° et nouvellement découverte, qui présente ces positions. Par la réduction du groupe AzO^2 dans la bromonitramidobenzine, on doit arriver à une phénylène-diamine bromée et par suite, en enlevant le brome, à une phénylène-diamine, qu'il serait intéressant de comparer aux trois déjà connues. On arrive en effet ainsi à la phénylène-diamine de M. Griess, fusible à 99°, et qui par conséquent doit présenter les positions 1 et 2.

La bromonitramidobenzine fut traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, le produit neutralisé par la soude fut agité avec de l'éther, puis la solution éthérée fut évaporée; le résidu liquide, exposé sur l'acide sulfurique, s'est concrété en une masse cristalline radiée donnant un chlorhydrate insoluble dans l'acide concentré et rougissant à l'air. Sans s'arrêter à l'étude de ce corps, les auteurs le soumirent à l'action de l'amalgame de sodium et obtinrent ainsi la phénylène-diamine $C^6H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$ fusible à 99°.

Cette phénylène-diamine ne donne pas de quinone par l'oxydation. Les auteurs s'abstiennent de tirer de ces faits des conclusions relatives à la constitution des quinones, quoique étant portés à ne plus envisager la quinone comme présentant les positions 1 et 2; en effet, elle résulte de l'oxydation d'une autre phénylène-diamine, celle fusible à 140°.

Sur le bibromure de terpène, par MM. R. BIEDERMANN et A. OPPENHEIM (1).

Le bibromure de terpène est attaqué par les agents d'oxydation avec bien moins de violence que l'essence de térébenthine. Ainsi l'acide nitrique fumant l'attaque tranquillement en le nitrant. Il se produit une résine encore mal définie. L'acide chromique fournit une réaction plus nette. Il fut porté à l'ébullition, au réfrigérant ascendant avec du chromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu de 3 parties d'eau. Il se dégagea du brome. Il se forma un produit solide renfermant encore un peu de brome et imprégné d'un liquide. Le premier fut obtenu exempt de brome par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide chlorhydrique. Il donna par la sublimation des cristaux incolores ayant la composition et les caractères de l'acide téréphtalique $C^8H^6O^4$. Dans le réfrigérant s'était condensé un produit blanc, à odeur camphrée, fusible à 60° et qui était probablement du monobromhydrate de térébenthine.

Sur le cymène dérivé des essences de térébenthine et de citron, par M. A. OPPENHEIM (2).

L'essence de térébenthine employée provenait d'Amérique et distillait presque entièrement entre 160 et 161°; une faible partie seulement passait vers 165°. L'essence de citron distillait en majeure partie de 173 à 174°. Ces deux essences se combinent directement au brome, avec une grande énergie; mais en y faisant tomber ce dernier par des tubes capillaires, on arrive cependant à obtenir des produits légèrement jaunâtres, sans dégagement d'acide bromhydrique. L'auteur a recherché le moyen le plus avantageux pour transformer le dibromure de terpène en cymène, et il a reconnu que celui qu'il a fait connaître précédemment, et qui repose sur l'action de l'aniline vers 190°, donne les meilleurs résultats : il fournit 30 °/₀ de cymène. La distillation seule en fournit également, comme l'a fait voir M. Barbier. L'action de l'ammoniaque, de l'éthylate de soude, de la baryte, des oxydes de plomb ou de zinc en produit également, mais elle est moins nette.

Le cymène, résultant soit du terpène, soit du citrène, bout entre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 627. — 1872, n° 13.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 628. — 1872, n° 13.

176 et 179°. L'acide chromique le transforme en acide téréphtalique. Dans les deux cas il présente donc la même constitution. En outre, il se forme en même temps, dans les deux cas, de l'acide acétique, ce qui indique que les chaînes latérales y occupent les mêmes positions.

L'essence de térébenthine et l'essence de citron sont donc les hydrures d'un même cymène ne différant que par la position des deux atomes d'hydrogène.

Formation artificielle du camphre, par **M. A. OPPENHEIM** (1).

L'oxydation complète du cymène dérivé du terpène donne naissance à un produit solide qui se sublime dans le réfrigérant. Cette substance ressemble tout à fait au camphre, dont elle possède l'odeur et la composition $C^{10}H^{16}O$; elle fond à 162° au lieu de 175°, mais cette différence s'explique par ce fait que sa purification n'a pu être effectuée d'une manière complète, faute de matière. C'est la première fois qu'on est arrivé à la synthèse d'une quantité de camphre suffisante pour être analysée. M. Berthelot a obtenu une substance probablement identique avec le camphre, par l'oxydation du camphène sous l'influence du noir de platine, ainsi que par l'oxydation de l'essence de térébenthine par le permanganate de potasse.

Sur la réduction de l'isoxylène et des hydrocarbures aromatiques en général, par **M. F. WREDEN** (2).

M. Berthelot, en attaquant les hydrocarbures aromatiques par l'acide iodhydrique concentré à 280°, a pu les transformer en hydrocarbures de la série du gaz des marais; M. Baeyer, en employant l'iodure de phosphonium, n'a pas pu réduire la benzine et arrivait pour les autres hydrocarbures à y fixer H^2 par chaque groupe méthyle qui y est contenu. L'auteur a réduit l'isoxylène par 12 part. d'acide iodhydrique saturé à 0° en chauffant à 230-240°, en présence d'un peu de phosphore rouge (3). Tout le phosphore commence par se transformer en acide phosphoreux et iodure de phos-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 631. — 1872, n° 13.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 608. — 1872, n° 13.
(3) Cette addition de phosphore a déjà été maintes fois recommandée, notamment par M. de Luynes. *Réd.*

phonium qui finit de nouveau par disparaître. A l'ouverture des tubes, il se dégage de l'hydrogène et de l'acide iodhydrique.

En employant 2^{cc} d'isoxylène, 10^{cc} d'acide iodhydrique fumant et $\frac{1}{2}$ gr. de phosphore, il n'y a pas d'explosion à redouter.

D'après l'analyse du produit obtenu et sa densité de vapeur, il est formé par un mélange des hydrocarbures C^8H^{16} et C^8H^{18}.

Sur la forme cristalline du dibenzyle et du stilbène, par M. Th. ZINCKE (1).

La forme cristalline du dibenzyle et celle du stilbène ont déjà été déterminées, la première par M. Sella, la seconde par M. Laurent. L'auteur les a soumises à de nouvelles déterminations sur des cristaux très-bien formés.

Dibenzyle. — Système clinorhombique. Rapport des axes : a (axe incliné) ; b (axe normal) ; c (axe vertical) $= 1{,}27026 : 1 : 1{,}91583$. Inclinaison : $a : c = 101°32'50''$. Formes observées :

$m = (a : b : \infty c)$; $o^1 = (a : \infty b : c)$; $a^1 = (a' : \infty b : c)$; $p = (\infty a : \infty b : c)$; $e^1 = (\infty a : b : c)$; $o^1 : m = 122°50$; $a^1 : m = 120°5'$; $m : m' = 102°26'$ et $77°34'$; $o^1 : a^1 = 113°20'$; $o^1 : p = 131°23'$; $a^1 : p = 115°17'$.

Certains cristaux sont maclés suivant a^1.

Stilbène. — Système clinorhombique. Rapport des axes :

$$a : b : c = 2{,}1561 : 1 : 1{,}8549.$$

Inclinaison : $a : c = 113°22'$. Faces observées :

$m = (a : b : \infty c)$; $h^1 = (a : \infty b : \infty c)$; $p = (\infty a : \infty b : c)$; $a^1 = (a' : \infty b : c)$; $a^{\frac{2}{3}} = (\frac{2}{3} a' : \infty b : c)$.

Les cristaux sont généralement tabulaires. Inclinaison :

$m : m' = 126°20'$; $m : p = 100°23'$; $m : a^1 = 101°42'$; $m : h^1 = 116°52'$; $p : a^1 = 129°46'$; $h^1 : a^{\frac{2}{3}} = 134°7'$; $a^{\frac{2}{3}} : m' = 108°31'$.

CHIMIE ANIMALE.

Recherche du fer dans le sang d'un animal invertébré, par M. BOUSSINGAULT (2).

L'auteur a recherché le fer dans le sang de la limace jaune. Ce

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 622. — 1872, n° 13.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 173.



sang est presque incolore, légèrement opalin et jaunâtre; il acquiert bientôt une consistance semi-gélatineuse. Le microscope y décèle des globules elliptiques serrés les uns contre les autres, de rares granules, peu de lambeaux cellulaires et quelques fragments à structure cristalline. Les globules ont à peu près les dimensions des globules du sang de vache.

Le sang blanc des limaces est alcalin. Dans 100gr on a trouvé :

Matières sèches..................	3gr,905
Cendres blanches..................	0 ,767
Fer (exprimé en métal)............	0 ,00069.

Le fer est en si minime proportion qu'on peut hésiter à le considérer comme un élément du sang. Chez les animaux supérieurs le sang rouge renferme plus de fer que la chair musculaire; s'il en était ainsi chez les mollusques, il y aurait une présomption pour admettre que ce métal entre néanmoins dans la constitution de leur sang blanc. 100gr de limaces, privées de leurs intestins, ont donné :

Matières sèches..................	15gr,12
Cendres blanches..................	3 ,00
Fer..............................	0 ,001176.

Ainsi la chair musculaire de la limace renferme, à poids égaux, à peu près deux fois autant de fer que le sang blanc; mais si l'on rapporte cette quantité de fer à la matière sèche on trouve :

Dans 100gr de sang blanc desséché..........	Fer	0gr,0177
Dans 100gr de chair desséchée.............	id.	0 ,0078.

Le sang desséché renfermerait donc plus de fer que la chair sèche; ce rapport est dans le sens constaté pour les animaux à sang rouge. Mais chez le bœuf il y a dix fois autant de fer dans le sang que dans la chair, soit 0,234 °/₀ dans le sang sec et 0,021 °/₀ dans la chair desséchée.

Le sang blanc ne renfermerait donc que 1/75 du fer dosé dans le sang rouge, et, si ce métal est un principe constant de l'hématosine, on concevrait que le sang des invertébrés ne soit pas sensiblement coloré. En se concentrant par l'évaporation, ce sang conserve une teinte jaune, sans aucune nuance de rouge.

Sur la répartition du fer dans les matériaux du sang, par M. BOUSSINGAULT (1).

Le sang provenait d'une vache demi-grasse.

La fibrine desséchée a donné 2,1511 de substances minérales et 0,0466 de fer pour 100p.

Les globules desséchées dans le vide ont donné 1,325 % de cendres rouges et 0,350 % de fer (métal). Les cendres renfermaient outre le sesquioxyde de fer, de l'acide phosphorique, de la chaux et de la magnésie.

Le sérum sec a donné enfin 8,715 % de substances minérales, dont 0,0863 de fer. Ainsi, dans les globules, on a dosé sept fois autant de fer que dans la fibrine, quatre fois autant que dans l'albumine. La forte proportion de fer dans les globules tient à la présence de la matière colorante.

L'hématosine extraite du sang défibriné est d'un brun foncé, insoluble dans l'eau pure, soluble dans l'eau alcalinisée. Elle donne 10,750 % de cendres rouges, soit 6,330 % de fer (métal), correspondant à 9,043 de sesquioxyde. Il reste 1,707 de substances minérales mêlées ou unies à l'oxyde de fer. Ces substances sont de l'acide phosphorique (1,45 %) et de la chaux (0,32 %). La composition de ces cendres pourrait être représentée par :

Sesquioxyde de fer................	75,97
Phosphate de fer	19,14
Phosphate tricalcique	5,51
	100,62.

Recherches sur les propriétés physiologiques de l'acide quinique et sur la réduction du perchlorure de fer dans l'organisme, par M. RABUTEAU (2).

I. On a injecté dans les veines d'un chien 5gr de quinate de soude dissous dans 40gr d'eau. D'acides qu'elles étaient auparavant, les urines sont devenues neutres et même alcalines. L'ingestion de 2gr de quinate de potasse dissous dans 50gr d'eau (la saveur de cette solution est complétement nulle) a de même amené une diminution dans l'acidité de l'urine. Une solution aqueuse d'acide quinique libre, introduite dans l'estomac, ne produit non plus rien de parti-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 229.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 219.

culier. Il se comporte comme presque tous les acides végétaux, c'est-à-dire qu'il est brûlé dans l'organisme. Les quinates alcalins sont transformés en bicarbonates. Cet acide est parfaitement inoffensif.

II. Dans une note antérieure l'auteur a énoncé ce fait que le perchlorure de fer se réduit au contact des matières albuminoïdes et que cette réduction s'effectue dans l'organisme. Une foule de matières organiques, le bois, le papier, etc., produisent la même réduction, facile à constater par la réaction du ferricyanure de potassium qui bleuit les sels ferreux et non les sels ferriques. Cette réduction présente un intérêt pratique.

Quand on ingère des eaux ferrugineuses, il se forme du perchlorure de fer dans l'estomac, au contact de l'acide chlorhydrique du suc gastrique, puis ce sel se transforme en *protochlorure* qui est ainsi, d'après l'auteur, le médicament et l'aliment ferrugineux normal.

Quand on a injecté du perchlorure de fer dans une veine variqueuse pour l'oblitérer, il se forme un cordon dû à la coagulation du sang; mais ce cordon disparaît peu à peu parce que le perchlorure se transform een protochlorure qui, loin de coaguler le sang, empêche la coagulation, comme l'auteur l'a constaté directement.

Composition chimique des calculs urinaires, par M. DICKINSON (1).

L'auteur a étudié les calculs conservés dans les musées pathologiques de Londres; le tableau suivant indique le résultat des recherches qu'il a effectuées sur 91 calculs, dont 52 simples ou formés d'un seul élément, et 39 composés de deux à quatre éléments :

	Calculs simples.	Calculs composés.
Acide urique	21	19
Urates	3	12
Oxalate de chaux	11	25
Phosphate de chaux	3	13
Phosphate triple	2	5
Phosphates mélangés	9	11
Carbonate de chaux	1	7
Cystine	2	0.

Les calculs composés étaient généralement formés d'un noyau

(1) *Medical Times and Gazette*, 1872.

d'oxalate de chaux, d'acide urique ou d'urates, et de couches extérieures de phosphate ou de carbonate de chaux.

Cristaux dans le catarrhe pulmonaire, par **M. LEYDEN** (1).

L'auteur a trouvé, dans les crachats de malades atteints de catarrhe sec du poumon, des bouchons cristallins incolores, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. Ils ne sont pas attaqués par l'alcool, l'éther, le chloroforme; les acides acétique, tartrique, phosphorique les détruisent rapidement. Ils ont la forme d'une pyramide double allongée. Peu réfringents, ils le deviennent un peu plus sous l'influence de la glycérine.

Des cristaux analogues avaient été vus en France par MM. Charcot et Robin dans le sang et la rate des leucémiques et aussi dans un cas de catarrhe chronique du poumon.

Comme les pointes de ces cristaux causent une irritation directe des bronches, l'auteur a essayé de les dissoudre par des inhalations de carbonate de soude et de sel marin, et croit y avoir réussi.

Sur l'élimination et la transformation de la quinine dans l'économie, par **M. GUYOCHIN** (2).

L'urine contient à peine la moitié de l'alcaloïde ingéré. On en retrouve des traces sensibles dans la salive, les matières fécales et le sang. L'auteur a employé comme réactif l'iodure double de mercure et de potassium.

Le produit de transformation de la quinine dans l'économie serait non pas la base dénuée de saveur amère trouvée par M. Kerner (3), mais la quinidine; c'est-à-dire que l'alcaloïde n'aurait subi qu'une modification isomérique.

Pour obtenir cette substance à l'état de pureté, le résidu de l'urine évaporée à siccité a été traité par l'éther; puis l'éther décanté et abandonné à l'évaporation libre. Après plusieurs traitements successifs, on dissout le résidu dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique; on filtre et on traite la solution par

(1) Thèse de la Faculté de médecine de Paris, 1872.
(2) *Virchow's Arch.*, 1872.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 171.

l'ammoniaque. L'alcaloïde précipité est traité par l'alcool à plusieurs reprises.

Les cristaux obtenus sont peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool; leur solution se colore en vert par le chlore et l'ammoniaque.

Sur l'absorption et l'assimilation de l'albumine, par M. STOCKVIS (1).

L'albumine alimentaire peut-elle être absorbée directement dans l'appareil digestif? Cl. Bernard, Mulder, etc., prétendent qu'elle doit d'abord être transformée en peptone. Brücke, Gmelin, Ludwig, etc., croient au contraire qu'elle peut être absorbée comme telle.

L'auteur se range à ce dernier avis. Il s'appuie : 1° sur les injections déjà anciennes d'albumine de l'œuf dans l'intestin, après lesquelles on retrouve dans l'urine cette substance avec tous ses caractères; 2° sur le phénomène identique obtenu avec des injections faites par l'auteur de l'albumine de Bence Jones dans le tractus intestinal.

Cette albumine spéciale, signalée dans les urines d'individus atteints d'ostéomalacie aiguë, se coagule de 45 à 60°; se redissout de 96 à 100°, même lorsqu'elle a été précipitée par un acide ou un sel; dans les deux cas, le précipité reparaît par le refroidissement.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur un nouveau procédé de conservation des substances alimentaires par l'acétate de soude, par M. SACC (2).

On range les viandes dans un baril en déposant sur elles le quart de leur poids d'acétate de soude. En été, l'action est immédiate; en hiver, il faut placer les vases dans une salle chauffée à 20°. Le sel absorbe l'eau de la viande; au bout de 24 heures on retourne les pièces. Après 48 heures, l'action est terminée et on embarille les

(1) *Over resorptie en assimilatie ven het als voedsel genuttigd eiweit.* — *Nerl. Tijdschr. voor Geneesk.*, et Société royale des sciences médicales et naturelles de Bruxelles, séance du 10 juin 1872.

(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 195.

viandes dans leur saumure et on les sèche à l'air. Si les barils ne sont pas pleins on les remplit avec de la saumure faite en dissolvant 1 partie d'acétate de soude dans 3 parties d'eau. La saumure séparée des viandes régénère le sel employé, par cristallisation. Les eaux mères constituent un excellent extrait de viande qui, en pâte épaisse, représente 3 °/₀ du poids de la viande employée. Cet extrait doit être versé sur la viande conservée, dans ce même rapport de 3 °/₀, pour qu'elle reprenne sa saveur de viande fraîche, sinon elle semble fade, ce qui tient à l'absence des sels potassiques restés dans les eaux mères.

Pour employer les viandes conservées par ce procédé, il faut les tremper pendant 12 ou 24 heures, suivant la grosseur des pièces, dans de l'eau tiède additionnée de 10gr de sel ammoniac par litre. Ce sel décompose l'acétate de soude en chlorure de sodium et en acétate d'ammoniaque qui les gonfle et leur rend l'odeur et les réactions acides de la viande fraîche.

La conservation des légumes se fait comme celle des viandes. Les pommes de terre crues ne se laissent pas pénétrer par la saumure; il faut d'abord les cuire à la vapeur.

Toutes les substances préparées par ce procédé doivent être conservées à l'abri de l'humidité.

De l'amélioration des vins par le chauffage, par M. PASTEUR (1).

Cette note contient le procès-verbal de la dégustation de vingt-quatre sortes de vins chauffés en bouteilles à des époques éloignées. Il résulte de ce procès-verbal, signé par les membres de la commission syndicale des vins de Paris et de quelques membres de la Société centrale d'agriculture, qu'on peut considérer la pratique du chauffage comme un puissant moyen, non-seulement de conservation, mais aussi d'amélioration des vins communs et des vins fins.

Après une exposition rapide à une température comprise entre 55 et 65°, les vins n'éprouvent plus de maladies et acquièrent une qualité supérieure à celle que leur donne un vieillissement naturel. La couleur des vins, loin de se perdre, s'avive par le chauffage, et leur bouquet s'exalte. Ce fait a été remarqué particulièrement pour les Chambertin et pour les Volnay.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 303.

Une précaution qui paraît utile consiste à chauffer les vins plutôt jeunes que vieux. Il faut le plus possible que le vin soit avant, pendant et après le chauffage à l'abri de l'air, c'est-à-dire dans les conditions du vin chauffé en bouteilles.

Recherches sur les isopurpurates, par M. Em. KOPP (1).

Le procédé le plus avantageux pour préparer l'isopurpurate de potasse consiste à mélanger à la température ordinaire de l'acide picrique finement pulvérisé ou, plutôt, du picrate d'ammoniaque avec deux fois son poids de cyanure de potassium et un peu d'eau. Après une demi-heure environ, on ajoute plus d'eau, on chauffe à 40-50°, on laisse refroidir, on filtre, on exprime l'isopurpurate qu'on purifie ensuite d'après la méthode de M. Hlasiwetz.

Pour teindre la soie et la laine à l'aide des isopurpurates, le mieux est de suivre les méthodes employées pour la murexide: on mordance d'abord avec un sel de plomb ou de mercure. Mais les nuances sont bien différentes de celles que fournissent les purpurates; ils présentent aussi d'autres caractères vis-à-vis des réactifs. La couleur au purpurate de mercure est d'un beau pourpre, avec une pointe de cramoisi tirant sur le violet. Les couleurs fournies par les isopurpurates sont également pourpres, mais tirant sur l'orange. Elles résistent non-seulement à l'action de la lumière, mais aussi à l'action de l'acide sulfureux, qui détruit rapidement la murexide.

Le purpurate de zinc colore la soie en jaune; l'isopurpurate lui communique des nuances d'un rouge foncé brunâtre. Les couleurs de murexide sont détruites par les alcalis, tandis que celles des isopurpurates virent seulement au jaune.

Les purpurates ne détonent pas; leurs solutions sont décolorées par l'acide chlorhydrique, et, après quelque temps, il se dépose des cristaux de dialuramide; l'acide nitrique les transforme en alloxane. Les isopurpurates, au contraire, détonent par la chaleur, quelques-unes avec violence. Leurs solutions perdent leur couleur rouge par l'addition d'acide chlorhydrique, mais elles restent opaques et d'un jaune brun; après quelque temps, il se dépose des flocons amorphes bruns. L'acide nitrique fait passer leur couleur au jaune-orange. La soude y produit une coloration d'abord d'un brun-violet, puis d'un jaune brun foncé en dégageant de l'ammoniaque.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 644. — 1872, n° 13.

L'ammoniaque détruit aussi les isopurpurates, mais beaucoup plus lentement que les alcalis fixes. L'isopurpurate d'ammoniaque est réduit par l'hydrogène sulfuré; il se sépare du soufre et la solution devient jaune-rouge. Il est inutile d'ajouter que les isopurpurates et les purpurates ont une constitution absolument différente; en effet, il n'y a d'analogie que dans les noms.

Extraction de la caféine, par M. THOMSON (1).

L'auteur propose de recueillir la caféine qui se dégage pendant le brûlage du café, dans un tube de quelques pieds de long, terminant l'axe du brûloir. 1 livre de café fournit en moyenne 75 grains de caféine.

La caféine est tout à fait insoluble dans une solution concentrée de carbonate de potasse. Après avoir précipité le tannin, etc., par le sous-acétate de plomb dans une infusion de café, on peut en précipiter la caféine par l'addition de carbonate de potasse, après concentration. On la purifie par redissolution dans l'alcool, etc.

Lorsqu'on évapore une solution de caféine au bain-marie, qu'on ajoute de l'eau de chlore au résidu et qu'on évapore de nouveau, on obtient un résidu rouge de sang; on peut ainsi reconnaître $\frac{2}{1000}$ de caféine.

Mastic français pour vitrier, par M. RUBAN (2).

On fait bouillir 3 kilog. 1/2 d'huile de lin avec 2 kilog. de terre d'Ombre, pendant deux heures, puis on y délaye 62 gr. de cire coupée en petits fragments. Après avoir enlevé du feu, on incorpore encore au mélange $2^k,750$ de blanc de Meudon et $5^k,5$ de blanc de plomb. Ce mastic devient très-dur.

Emploi des couleurs d'aniline en dissolution dans le collodion, par M. Ferd. SPRINGMUHL (3).

Les solutions colorées de collodion se préparent de la manière suivante : au collodion préparé à la manière ordinaire on ajoute de l'éther jusqu'à ce qu'on ait atteint la dilution voulue. Cette solution doit être assez fluide pour couler librement sur une plaque de verre

(1) *Polytechnisches Notizblatt*, t. XXVII, p. 156.
(2) *Polytechnisches Notizblatt*, t. XXVII, p. 157.
(3) *Musterzeitung*, t. XXI, p. 157.

On dissout la matière colorante dans une quantité d'alcool égale à la moitié de l'éther ajouté au collodion et on mélange. Ce mélange versé sur une lame de verre se dessèche au bout d'une ou deux minutes en laissant une pellicule colorée dont l'éclat et la régularité sont bien supérieurs à ceux des laques d'aniline. Presque toutes les couleurs d'aniline solubles dans l'alcool peuvent être appliquées ainsi. L'acide picrique et les bruns d'aniline ne donnent pas de bons résultats. Le violet à l'iode et le vert à l'iode surtout donnent de beaux enduits.

Acier spécial au tungstène (acier Mushet), par M. MUSHET (1).

Cet acier spécial a été examiné par M. Gruner; sa très-grande dureté le fait rechercher quand on a besoin de tourner des métaux durs et particulièrement quand il s'agit de travailler les jantes en acier des roues des chemins de fer; mais son aigreur le rend impropre à la plupart des usages auxquels on emploie l'acier ordinaire.

Sa cassure est d'un beau blanc argentin mat; son grain est extrêmement fin, d'un aspect velouté, et présente une surface unie, même à la loupe. On ne peut le travailler qu'au rouge faible; il éclate lorsqu'on essaye de le tremper à l'eau; sans trempe, il est assez dur pour entamer l'acier ordinaire. Il peut être trempé à l'huile; comme il est très-aigre, on doit chauffer uniformément la pièce entière et la faire refroidir ensuite avec beaucoup de soin, afin de ne pas causer de brisure.

L'analyse a démontré à M. Gruner que ce métal est un véritable alliage de fer et de tungstène; il a trouvé : tungstène, 8 p. 100; silicium, 2 1/2 p. 1000; carbone, 14 p. 1000.

Depuis dix ans environ, on savait que le tungstène augmente à la fois la ténacité et la dureté de l'acier d'une manière croissante, jusqu'à ce qu'il atteigne la proportion de 3 p. 100. Au delà de ce point, la dureté continue à croître, mais la ténacité tend à diminuer. Des échantillons d'acier contenant 6 p. 100 de tungstène étaient cassants comme du verre, quoique extra-durs. Il est remarquable que l'acier Mushet, contenant 8 p. 100 de tungstène, puisse encore être travaillé.

M. Gruner pense que cet acier a dû être préparé au creuset en

(1) *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, n° 15. — Juillet 1872.



fondant ensemble de l'acier fortement cémenté, et du wolfram réduit, parfaitement épuré.

Élimination du phosphore des fers bruts par le puddlage, par M. Th. SCHEERER (1).

Les agents chimiques employés dans ce procédé sont principalement le chlorure de calcium et le chlorure de sodium.

On fond parties égales de ces deux corps; on a ainsi le fondant déphosphorant.

Le chlorure de calcium seul ne serait pas seulement moins actif, mais encore plus cher; le chlorure de sodium seul n'aurait aucune action déphosphorante, à cause de sa volatilité à la température des fours à puddler.

La présence d'autres chlorures métalliques dans le fondant dé phosphorant, comme le chlorure de manganèse, de fer, de magnésie, est nuisible dès qu'ils entrent en quantité telle que la masse en devienne plus volatile ou plus décomposable. Ce n'est qu'en mettant un grand excès de chlorure de calcium qu'on parvient à neutraliser ces effets nuisibles.

Il faut introduire le mélange des chlorures dans le fer brut en fusion en agitant et mélangeant intimement. Le brassage de la masse doit être fait constamment et avec soin. Le puddlage est par ce procédé considérablement abrégé.

La quantité des chlorures à introduire doit être environ trois fois celle du poids du phosphore contenu dans le fer brut. Le minimum de la charge à ajouter ne peut être déterminé que par plusieurs essais.

Sur la coloration de l'étain, par M. Ferd. SPRINGMUHL (2).

Cette coloration, qui ne peut être que le résultat d'un enduit, présente certaines difficultés; il faut que l'enduit présente une grande élasticité et une uniformité parfaite. L'auteur a cherché à appliquer les couleurs d'aniline à la coloration de ces enduits.

La méthode la plus ancienne et qui est encore employée le plus généralement est celle qui donne les meilleurs résultats; mais elle a l'inconvénient de donner un enduit soluble dans l'eau. On employait autrefois la colle de poisson, qui a depuis été remplacée

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 482.
(2) *Musterzeitung*, t. XIX, p. 149.



par la gélatine. On étend la feuille d'étain sur une glace, on la fait adhérer avec de l'eau et on égalise bien sa surface à l'aide d'un silex. On y verse ensuite la solution de gélatine colorée qu'on répand en couche uniforme et qu'on sèche rapidement.

La solution de gélatine est préparée à l'aide de gélatine blanche et d'eau distillée; on y ajoute la matière colorante en solution aqueuse. On n'employait primitivement que les matières colorantes végétales ou animales; mais les solutions aqueuses des couleurs d'aniline donnent de même d'excellents résultats; cependant l'auteur n'a jamais trouvé dans le commerce de feuilles d'étain colorées à l'aniline.

L'auteur a essayé d'employer la gomme arabique, mais il a trouvé que non-seulement le prix de revient est plus élevé qu'avec la gélatine, mais aussi que l'enduit est moins résistant. Le collodion donne un enduit assez élastique et d'une grande régularité, mais qui quelquefois n'adhère pas assez à l'étain, surtout lorsqu'il a une certaine épaisseur; d'un autre côté, s'il est trop mince, sa cohésion devient trop faible. On chauffe un peu la feuille d'étain, on y verse la solution colorée de collodion et on laisse évaporer l'éther; on obtient ainsi une coloration très-homogène. Pour augmenter l'adhérence, on peut mettre une première couche très-mince de gélatine colorée ou de gomme, et, après sa dessiccation, la solution de collodion qu'on laisse évaporer sans chauffer. On peut, pour augmenter la solidité de cette couche, la recouvrir d'un vernis à l'alcool, tel qu'on l'emploie en photographie pour les épreuves négatives; seulement cette couche de vernis enlève un peu de feu à la couleur.

L'auteur a fait un grand nombre d'autres essais, mais qui n'ont pas fourni de bons résultats.

Utilisation des déchets de fer-blanc, par Fr. WIMMER (1).

On traite le fer-blanc par un acide, qui dissout l'étain, en même temps qu'un peu de plomb accompagnant ce métal. En plongeant des lames de zinc dans la solution, on en précipite l'étain qu'on lave, qu'on sèche et qu'on fond en lingots. L'acide employé dissout en même temps 5 % de fer qui reste dissous avec le zinc employé pour précipiter l'étain; cette solution peut être employée comme désinfectant. Le fer restant après le traitement à l'acide est lavé à

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 527.

l'eau, à la potasse faible, puis encore à l'eau et expédié dans une usine métallurgique.

L'appareil employé est un cylindre en cuivre, percé de trous, mobile autour d'un axe horizontal et pouvant être transporté dans plusieurs auges disposées en demi-cercle. Après avoir rempli le cylindre avec les déchets à traiter, on le fait plonger dans la première auge, qui est en bois recouvert intérieurement de plaques de verre réunies par un mastic inattaquable par l'acide chlorhydrique. L'acide employé est à 20° B.; la même charge sert à un grand nombre d'opérations, soit à trente-huit. Quand son action dissolvante paraît épuisée, on le relève par l'addition de 2 $\frac{3}{4}$ °/₀ d'acide azotique : 250 kilogr. d'acide servent ainsi à traiter une tonne de déchets de fer-blanc. Après avoir subi le traitement à l'acide (le temps nécessaire ne peut être donné que par l'expérience), le cylindre de cuivre est porté dans les autres auges où les déchets sont lavés.

Quand l'acide est saturé, on le porte dans des chaudières où on le concentre et où l'on précipite le plomb par un peu d'acide sulfurique. La solution décantée est ensuite étendue d'eau et traitée par le zinc (32ᵖ,6 de zinc précipitent 58 p. d'étain).

Galvanoplastie, par M. HEEREN (1).

Pour rendre conducteurs les moules en plâtre et en gutta-percha, on étend sur leur surface une solution alcoolique de nitrate d'argent ammoniacal, puis on expose le moule aux vapeurs d'hydrogène sulfuré; il se fait ainsi du sulfure d'argent qui est conducteur de l'électricité.

On emploie :

1 gramme de nitrate d'argent;
2 » d'eau;
2 1/2 » d'ammoniaque commerciale.

Puis on ajoute 3 gr. d'alcool concentré.

Enlèvement des taches d'encre sur les tissus colorés (2).

Lorsque les étoffes ne supportent pas l'acide oxalique, le chlorure de chaux, etc., on peut laver les taches d'encre avec une solution concentrée de pyrophosphate de soude. L'opération est assez longue et exige quelque patience, surtout lorsque les taches sont anciennes.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 487.
(2) *Polytechnisches Notizblatt*, t. XXVII, p. 208.

Sur les propriétés dissolvantes de la glycérine, par M. KLEVER (1).

L'auteur a étudié l'action dissolvante de la glycérine sur un grand nombre de corps. Voici les résultats : 100 p. de glycérine dissolvent à la température ordinaire :

	Parties.		Parties.
Carbonate de soude........	98	Lactate ferreux...........	16
Borate de soude...........	60	Acide oxalique...........	15
Arséniate de potasse.......	50	Acétate de cuivre.........	10
Arséniate de soude.........	50	Acide benzoïque..........	10
Chlorure de zinc...........	50	Acide borique............	10
Tannin....................	50	Chlorure de baryum.......	10
Urée......................	50	Bicarbonate de soude......	8
Alun......................	40	Tartrate de fer...........	8
Iodure de potassium.......	40	Bichlorure de mercure....	7,50
Iodure de zinc.............	40	Sulfate de cinchonine......	6,70
Sulfate de zinc............	35	Émétique................	5,50
Sulfate d'atropine..........	33	Polysulfure de calcium.....	5
Cyanure de potassium......	32	Azotate de strychnine......	4
Sulfate de cuivre...........	30	Chlorate de potasse.......	3,50
Cyanure de mercure.......	27	Atropine.................	3
Bromure de potassium......	25	Brucine..................	2,25
Sulfate ferreux............	25	Iode.....................	1,90
Sulfate de strychnine.......	22,5	Vératrine................	1
Acétate de morphine.......	20	Cinchonine...............	0,50
— de plomb........	20	Quinine..................	0,50
Acide arsénieux............	20	Morphine.................	0,45
— arsénique...........	20	Tannate de quinine........	0,25
Carbonate d'ammoniaque...	20	Strychnine...............	0,25
Chlorate de soude..........	20	Phosphore................	0,20
Chlorhydrate d'ammoniaque.	20	Soufre...................	0,10
— de morphine..	20		

Argenture du verre, par M. B. SIEMENS (2).

Le réducteur employé est l'aldéhydate d'ammoniaque. On dissout dans 1 litre d'eau 4 gr. d'azotate d'argent et 2gr,5 de cristaux d'aldéhydate. Le vase à argenter doit, avant de recevoir cette solution, être parfaitement débarrassé de matières grasses par des lavages à la potasse, à l'alcool et à l'eau. On y introduit alors la solution ar-

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 211.
(2) *Archiv für Pharmacie*, t. CC, p. 233.

gentique et on le porte dans un bain-marie dont on élève lentement la température à 50 ou 60°. L'argent se dépose alors, d'abord en couche noirâtre, puis sous la forme d'un miroir qui prend de plus en plus d'éclat; il faut alors sortir le vase du bain-marie, sans quoi la pureté du miroir pourrait s'altérer; on vide la solution argentique et on lave à l'eau distillée.

Essai commercial du phénol, par M. SCHÆDLER (1).

L'auteur traite le phénol par l'acide sulfurique; l'acide phénique s'y combine, tandis que les matières étrangères sont charbonnées et produisent de l'acide sulfureux. L'acide phénolsulfureux produit est alors transformé en sel barytique soluble, qu'on filtre pour séparer le sulfate de baryte et dont on dose ensuite la baryte à l'état de sulfate, par précipitation par l'acide sulfurique. Le poids du sulfate de baryte précipité indique la quantité du phénol.

On pèse 2 à 3 gr. de phénol à essayer, on le chauffe quelque temps au bain-marie, puis on y ajoute une quantité égale d'acide sulfurique concentré et on laisse digérer à 50 ou 60°. Après quelque temps, on étend d'eau et on neutralise par du carbonate de baryte, on décante, on filtre, on lave et on précipite la baryte par l'acide sulfurique. Le sulfate de baryte est pesé à la manière ordinaire (233 de sulfate de baryte correspondent à 188 de phénol; il faut donc multiplier le poids de sulfate par le rapport $\frac{188}{233} = 0,8069$).

Préparation du coton-poudre, par M. Ch. H. MITCHEL (2).

Le procédé suivant donne, d'après l'auteur, le coton-poudre à la fois le plus explosible et le plus soluble dans l'éther alcoolique. On fait bouillir pendant plusieurs heures, en renouvelant l'eau évaporée, 2 p. de coton avec 1 p. de carbonate de potasse et 100 p. d'eau, on lave le coton et on le sèche. On traite ensuite 7 p. de ce coton ainsi purifié par un mélange de 4 p. en poids d'acide nitrique de 1,42 de densité, chargé de vapeurs nitreuses, et de 4 p. d'acide sulfurique de 1,84 de densité, après que ce mélange a été refroidi vers 27°. On abandonne le tout dans un endroit frais pendant quatre jours, après quoi on retire le coton, on le lave à l'eau chaude, puis à l'eau distillée froide, on l'exprime et on le sèche.

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 506.
(2) *American Journal of Pharm.* [4], t. II, p. 241.

On obtient ainsi 11 p. d'un coton-poudre parfaitement blanc, brûlant sans résidu et se dissolvant facilement dans l'éther, l'éther alcoolique, l'éther acétique et l'acide acétique cristallisable. Le coton-poudre devient encore meilleur si on le soumet à un second traitement par le mélange acide.

Conservation du lait et de la bière par l'acide borique, par M. A. HIRSCHBERG (1).

On emploie en Suède avec succès, depuis 1870, l'acide borique sous le nom d'*aseptine* pour conserver le lait et la viande; pour cette dernière on emploie un produit désigné sous le nom d'*aseptine double* et qui est un mélange d'acide borique et d'alun. Ce dernier est ajouté pour corriger l'effet que produit sur la viande le bois de chêne des tonneaux où on la conserve; ce bois lui communique un mauvais aspect. L'auteur a expérimenté l'influence de l'acide borique sur la conservation du lait. Du lait, additionné de $\frac{1}{1000}$ d'acide borique, fut abandonné à lui-même à une température de 12°,5 à côté du même lait sans addition. Le premier ne manifesta qu'après cent vingt heures une réaction acide bien sensible, et il ne s'en sépara qu'une couche très-faible de crème; le second devint acide après trente-six heures et abandonna toute sa crème après vingt-quatre heures. L'acide borique conserve donc le lait, mais il empêche la séparation de la crème.

Le 7 octobre 1871, on mit en expérience une bouteille de bière de conserve fabriquée le 30 août et une autre de bière jeune, du 2 octobre, l'une et l'autre additionnées de 1 gr. d'acide borique. Ces bières furent abandonnées à la température de 12 à 13°. L'une et l'autre manifestaient une légère réaction acide, due à l'acide carbonique. Cette réaction n'augmenta pas après sept jours. Du 14 octobre au 14 novembre, plusieurs essais furent pris dans les bouteilles; cependant l'acidité n'augmenta pas, malgré la soustraction d'une partie du liquide et la rentrée de l'air. La bière était seulement devenue opaline; cette opalescence disparut après que l'on eut exposé les bouteilles à une température de 18°; ce n'est qu'à la fin du mois de novembre que les bières s'altérèrent au point de n'être plus buvables.

(1) *Archiv für Pharmacie*, t. CC, p. 45.

Appareil pour constater le degré d'inflammabilité des huiles de pétrole destinées à l'éclairage, par **M. GRANIER** (1).

Les huiles de pétrole destinées à l'éclairage contiennent des produits volatils à la température ordinaire. Le danger réside dans le dégagement de ces produits à l'état gazeux, et dans la production d'une atmosphère combustible pouvant s'enflammer à d'assez grandes distances et communiquer l'inflammation au liquide duquel elles émanent. La loi, pour s'opposer autant que possible à la réalisation de ces accidents, a fixé la température de 35° comme la limite la plus basse de la chaleur à laquelle les huiles vendues pour l'éclairage pourraient prendre feu à l'approche d'un corps enflammé.

L'appareil imaginé par M. Garnier permet de constater facilement la présence des produits volatils dans les pétroles.

Cet appareil consiste dans une petite cornue métallique dont le couvercle est percé d'un orifice assez large et dans le centre duquel se trouve un petit bec à mèche qui ne dépasse pas le niveau du couvercle. Une autre tubulure, placée également sur le couvercle, donne passage à un thermomètre qui indique la température du liquide pendant que la mèche brûle. La cornue est remplie aux deux tiers (le reste de la partie vide devant servir à emmagasiner les vapeurs inflammables). La flamme produite par la combustion de la mèche échauffe les parois de la cornue et l'huile qu'elle renferme; aussitôt que la chaleur est assez élevée pour que les vapeurs dégagées par l'huile prennent feu au contact d'une flamme, celles produites par l'échantillon à essayer forment dans la partie vide de la cornue un mélange détonant qui cause une faible explosion, à la suite de laquelle la mèche s'éteint.

Le thermomètre indique la température que le liquide essayé avait au moment de l'inflammation de ces vapeurs.

Cet appareil permet de faire un grand nombre d'essais en peu de temps, lorsque le degré d'inflammabilité ne dépasse pas beaucoup 35°.

(1) *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, n° 15. — Juillet 1872.

Nouveau procédé de préparation de l'alizarine, par M. Ch. GIRARD (1).

L'auteur emploie le produit qui distille entre 290 et 360°, et le purifie en le comprimant et recueillant les corps qui passent de 300 à 335°.

On traite ce mélange par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potassium; on obtient ainsi des dérivés tétrachlorés.

Ces produits quadrichlorés sont oxydés soit avec l'acide azotique chauffé au bain-marie, soit avec un oxyde métallique (minium ou oxyde puce) et acide sulfurique ou acétique.

Dans le premier cas, on obtient un mélange de bichloranthraquinone et de chlorure de chloroxyanthranyle. Ces substances sont traitées par une solution alcoolique de soude en présence d'un oxyde métallique (oxyde de zinc, litharge, oxyde de cuivre). L'oxyde métallique a pour but d'enlever le dernier équivalent de chlore du chloroxyanthranilate de sodium et de le transformer, comme l'anthraquinone bichlorée, en acide alizarique.

On purifie, à l'aide de la benzine, du pétrole, etc., qui dissolvent les corps étrangers, puis par des précipitations successives des solutions alcalines par un acide minéral.

On peut aussi enlever les corps étrangers à l'aide d'un peu d'alun, et ensuite traiter par un sel neutre de soude ou de potasse (2).

De la teinture des tissus de coton en noir d'aniline, par M. J. PERSOZ (3).

On sait depuis longtemps que par l'action du bichromate de potassium sur certains sels d'aniline en solution concentrée, on obtient une oxydation très-énergique et une production rapide d'un abondant précipité noir. MM. Paraf-Javal (de Thann) ont essayé, il y a environ six ans, de mettre à profit cette réaction pour teindre les tissus de coton en noir d'aniline, en passant simplement les étoffes dans un bain contenant tout à la fois un sel d'aniline et du bichromate de potassium. La couleur noire apparaissait au sortir

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLII, p. 54. — Janvier 1872. — *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 490. — Juin 1872.

(2) Pli cacheté de M. Girard à la Société industrielle de Mulhouse, en date du 5 octobre 1869. Ouvert le 2 janvier 1872.

(3) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse* et *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 491. — Juin 1872.



du bain quand on opérait avec des solutions concentrées et acquérait rapidement une grande intensité.

Cette méthode, bonne en théorie, rencontra en pratique des difficultés insurmontables; en solution étendue, on ne pouvait produire de noir; en solution concentrée, il se formait tout de suite un précipité. MM. Paraf-Javal essayèrent d'empêcher la précipitation par refroidissement à 0°; il se précipitait alors du chromate d'aniline qui appauvrissait le bain et qui, en se déposant sur les tissus, pouvait occasionner des incendies spontanés par oxydation rapide.

Pour éviter ces divers inconvénients, l'auteur propose d'imprégner successivement les tissus avec les deux sels (bichromate et sel d'aniline), en solutions séparées, et d'employer la pulvérisation des liquides, méthode appliquée en industrie par M. Ch. Depouilly. Restait à faire le choix du sel d'aniline à employer; l'acétate ne peut être employé, ni en général les sels à acides organiques. Les sels à acides minéraux, parfaitement neutres, ne donnent pas de noir; ils doivent, pour en produire, être acides; la production est d'autant plus rapide que la solution du sel d'aniline est plus acide, ce qui permet de régler la formation du noir.

Les essais que l'auteur a entrepris lui ont montré qu'il faut employer des solutions contenant au moins deux équivalents d'acide pour un de base.

Il faut aussi se tenir dans des limites convenables de concentration.

En tenant compte de ces diverses observations, l'auteur a essayé les trois solutions suivantes :

Chlorhydrate d'aniline :	Sel neutre.	Sel biacide.	Sel triacide.
Acide chlorhydrique du commerce..	10gr	20gr	30gr
Aniline..........................	10	10	10
Eau..............................	200	200	200
Sulfate d'aniline :			
Acide sulfurique du commerce.....	5	10	15
Aniline..........................	10	10	10
Eau..............................	200	200	200
Nitrate d'aniline :			
Acide nitrique du commerce.......	15	30	
Aniline..........................	10	10	
Eau..............................	200	200	
Sulfate et chlorhydrate d'aniline :			
Acide chlorhydrique..............	20		
» sulfurique.....................	20		
Aniline..........................	20		
Eau..............................	200		

Les conclusions de ces essais sont les suivantes :

1° L'emploi des sels neutres est à rejeter;

2° Les sels biacides, le bisulfate surtout, donnent des résultats déjà satisfaisants. Toutefois le trichlorhydrate réussit mieux que les chlorhydrates inférieurs ;

3° Les sulfates ont une tendance à donner des noirs roux, les chlorhydrates et les nitrates des noirs à reflets violets et bleus.

4° Le mélange de bisulfate et de bichlorhydrate à poids égaux fournit d'excellents résultats;

5° Il est nécessaire d'employer une solution de bichromate de potasse assez concentrée : 80 gr. par litre.

On peut employer soit le bichromate, soit le sel d'aniline en premier.

Avec ces noirs, pour arriver au noir franc, on doit laver le tissu à l'eau, puis le passer dans un bain de savon à chaud.

La chaleur active la production du noir.

Sur l'acide anthraflavique, par M. BRANDT (1).

On trouve partout que la teinte jaune que prennent certaines alizarines artificielles provient d'un autre dérivé de l'anthracène, qu'on nomme acide anthraflavique.

L'auteur, par plusieurs essais, a constaté que l'acide anthraflavique de Schunck (monoxyanthraquinone de Liebermann) ne possède aucune propriété colorante.

Non-seulement il ne colore pas les mordants de fer ou d'alumine, mais encore il ne jaunit nullement la laque alumineuse d'alizarine. Cette matière, au contraire, bleuit légèrement la teinte rouge de l'alizarine et rend la nuance terne. Les expériences ont été faites tant avec l'alizarine artificielle qu'avec l'extrait de garance.

L'auteur conclut de là que le ton jaune des alizarines artificielles pour rouge est dû à une modification de l'alizarine même. On peut l'obtenir par plusieurs méthodes, mais cette modification n'est pas de l'acide anthraflavique.

Traitement des résidus des bois de teinture, par M. CHAUDET (2).

La quantité de bois de teinture traitée dans les départements de

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 513.

(2) *Comptes rendus des séances de la Société d'encouragement*, n° 15. — Juillet 1872.

la Seine et de la Seine-Inférieure s'élève à environ 200 tonnes par jour; les résidus de bois qui en résultent constituent un déchet de fabrique important, dont une partie est complétement perdue et dont le reste se vend à un prix très-bas comme combustible.

M. Chaudet transforme les résidus de bois de teinture rejetés à la sortie des cuves soit en pâte à papier, soit en savonules tanniques, pouvant servir au tannage des cuirs, à la désincrustation des chaudières ou à la teinture des étoffes composées de laine et de coton, suivant le traitement d'épuration employé, en soumettant ces détritus de bois à un traitement alcalin, et évaporant les eaux mères qui lui fournissent les matières tannantes et tinctoriales. Le résidu insoluble peut servir comme pâte à papier.

Nickelage des caractères d'imprimerie (1).

Les caractères d'imprimerie recouverts de cuivre, par la galvanoplastie, sont préférables aux caractères ordinaires, alliage de plomb et d'antimoine, parce qu'ils sont plus durs et offrent plus de résistance au travail de la presse, mais ils fournissent avec l'encre d'imprimerie ordinaire une moins belle impression; de plus ils ne peuvent pas servir à l'impression de certaines couleurs employées en typographie, notamment du cinabre, car ces couleurs sont altérées ou détruites, ainsi que les caractères eux-mêmes. Ces inconvénients n'existent pas avec les caractères recouverts d'une couche de nickel. Ce métal a l'avantage, en outre, de présenter une dureté comparable à celle de l'acier; aussi les caractères nickelés ont-ils une durée dix fois plus grande que les caractères ordinaires. Les lettres présentent beaucoup plus de netteté dans leurs lignes qu'avec les caractères cuivrés.

Sur la présence du carbonate basique de chaux dans les ciments hydrauliques, par M. SCHULATSCHENKO (2).

Voici les conclusions du mémoire de l'auteur :

1° La formation d'un carbonate basique de chaux dans les pierres à chaux soumises à une cuisson incomplète est plus que douteuse.

(1) *Chronique de l'Industrie.* Septembre 1872.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 335.

2° La cuisson incomplète de pierres à chaux argileuses ne donne des résultats satisfaisants que dans des cas exceptionnels.

3° Tout en reconnaissant les bonnes qualités du ciment Roché, l'auteur affirme qu'on peut obtenir un ciment bien préférable avec la pierre à chaux argileuse de Wolchowo.

Revue des brevets anglais.

3340. — *Préparation des vernis.* W. A. Dale, 11 déc. 1871.

D'après cette invention, on applique la vapeur d'eau surchauffée ou l'air chaud pour fondre les gommes et pour chauffer les huiles destinées à la fabrication des vernis. Si l'on emploie la vapeur surchauffée, il faut avoir soin de la faire arriver dans le vase contenant les gommes, puis dans celui renfermant les huiles; dans ce cas, on est obligé de refouler avec des pompes de l'air dans les huiles, de manière à les oxyder. Si au contraire on a employé de l'air chaud, il suffira, après la sortie des récipients contenant les gommes à fondre, de le diriger dans un serpentin perforé de manière qu'il soit forcé de traverser la masse d'huile.

3348. — *Purification du gaz et séparation de l'ammoniaque.* G. Eveleigh, 11 décembre 1871.

Le gaz, après avoir passé dans les colonnes contenant le mélange ordinaire d'oxyde de fer et de chaux, est dirigé dans un purificateur contenant du sulfate de fer, de cuivre, de zinc ou autres sels métalliques en cristaux pouvant absorber l'ammoniaque; les oxydes résultant peuvent être régénérés en sels ou être employés comme oxydes métalliques dans la peinture.

3386. — *Fer et acier.* A. Warner, 14 décembre 1871.

L'inventeur, dans cette patente, rappelle les procédés et appareils déjà décrits dans une patente prise par lui en 1860 sous le n° 2060. Il mentionne actuellement, pour enlever le soufre, le phosphore et la silice au fer, différents agents chimiques ou mélanges composés de carbonate ou de peroxyde de manganèse, de carbonate de chaux et d'alumine, et dans certains cas, lorsque le fer est très-chargé de soufre et de phosphore, des mélanges de chlorure alcalins

et de goudron ou des hypochlorites, de manière à pouvoir dégager du chlore dans la masse.

L'inventeur emploie également dans ses appareils des mélanges pouvant fournir des alliages avec les métaux alcalins; pour atteindre ce but, il emploie les carbonates, sulfates et chlorures de potassium et de sodium; dans ce dernier cas, les propriétés du fer sont entièrement changées. Il en est de même lorsqu'on fait réagir le prussiate de potasse seul ou mélangé avec un des sels alcalins susmentionnés. Lorsque le fer est purifié par un des procédés décrits plus haut, on peut le transformer en acier ou en fer à forger, en le granulant et le réduisant en poudre, puis en l'arrosant afin de faciliter son oxydation, et surtout celles du soufre et du phosphore, avec une solution de chlorure de chaux, ou en le mélangeant avec de l'hématite pulvérisée, puis en le fondant dans un fourneau à réverbère analogue à un fourneau à puddlage, ou dans un four Siemens, suivant le résultat à obtenir.

3398. — *Fabrication d'asphalte artificiel.* J. PENDER et M. RAE, 15 décembre 1871.

Les inventeurs, après avoir passé en revue une série de substances minérales pouvant, après calcination, fournir des matières semblables à l'asphalte, indiquent les proportions suivantes : 30 p. de bitume en poudre sont fondues pendant demi-heure avec 112 p. de goudron (naphta shale). La masse est brassée de manière à être homogène.

3409. — *Engrais artificiels.* W. S. AMIES, 16 décembre 1871.

L'invention consiste à mélanger du sulfate de fer et du charbon. Cet engrais peut être appliqué en poudre ou en liquide.

3434. — *Ciments de Portland et autres.* H. REID, 19 déc. 1871.

Les schistes ou naphta shale contenant de l'alumine et de la silice sont mélangés avec de la soude ou de l'oxyde de fer, ou avec des déchets de cendres provenant de la fabrication de la chaux, pour la production de ciments de Portland et autres.

3436. — *Sels ammoniacaux.* J. A. WANKLYN, 19 déc. 1871.

Les eaux d'égouts des villes renferment la plus grande partie de l'azote à l'état d'ammoniaque. L'inventeur propose d'utiliser cette ammoniaque en l'extrayant de ces eaux par évaporation, puis d'ab-

sorber l'ammoniaque qui se dégage au moyen d'un acide convenable (de préférence l'acide sulfurique).

3447. — *Production de gaz pour éclairage et chauffage.* A. M. Clark, 20 décembre 1871.

Le gaz est produit en faisant tomber dans des chambres ou cornues les résidus de la distillation des huiles minérales ou végétales, graisses ou autres matières hydrocarbonées. Les matières liquides tombent goutte à goutte dans une première cornue, et les produits gazeux sont dirigés dans une série de cornues de manière à se transformer en gaz hydrogène carboné.

3448. — *Production d'iode et de brome.* A. Morris, 20 décembre 1871.

Le procédé décrit dans cette patente consiste à extraire l'iode et le brome des sels en solution, au moyen de NO^2 qui emprunte à l'atmosphère l'oxygène nécessaire pour être converti en NO^4. La production de NO^2 peut être effectuée par une série de procédés bien connus.

3454. — *Conservation des viandes fraîches et des végétaux.* A. Hugentobler, 20 décembre 1871.

L'agent chimique employé pour la conservation des viandes fraîches et des végétaux est l'acétate de soude ; ce corps peut également être employé pour la conservation des extraits de viande.

3459. — *Dépôt de nickel sur les métaux.* J. Unwin, 21 décembre 1871.

Les métaux à revêtir sont lavés dans une solution de chaux et de potasse caustique, puis plongés dans un mélange composé de :

Acide nitrique.................	3	parties.
Acide sulfurique...............	2	—
Eau........................	1	—
Nickel......................	1	—

auquel on ajoute une certaine quantité de sel ammoniac.

3477. — *Composition dépilatoire pour peaux et cuirs.* J. W. W. Shaw, 22 décembre 1871.

Cette composition consiste dans un mélange de chaux éteinte, de fleurs de soufre et de carbonate de soude (soude en cendres) en proportions convenables. Le mélange est dissous dans l'eau bouil-

lante et l'ébullition doit être maintenue pendant deux ou trois heures suivant la consistance désirée. Il faut avoir soin d'agiter constamment pendant l'évaporation. L'application se fait à froid.

3486. — *Préparation de l'anthracène.* H. J. FENNER, 23 décembre 1871.

Le brai de goudron de houille est distillé à une forte chaleur, soit seul, soit mélangé avec du coke ou des résidus provenant déjà de la distillation du brai ou toute autre matière carbonée absorbante ou poreuse. Pour faciliter la distillation, l'inventeur se sert à un moment donné du vide partiel. Les huiles lourdes de houille donnent également dans les mêmes conditions de l'anthracène ou du brai pouvant fournir de l'anthracène par distillation. Enfin l'anthracène produit peut être purifié au moyen des huiles lourdes.

3496. — *Réduction des oxydes.* J. ANDERSON, 27 déc. 1871.

Cette invention se rapporte aux patentes antérieures : 2801 de 1867 et 718, 2134 et 2216 de 1871, et consiste principalement dans une disposition spéciale de fours permettant de fondre ou de liquéfier les oxydes et les flux à part, puis à faire passer les oxydes ainsi fondus à travers la houille, le coke ou le charbon de manière à produire leur réduction.

3500. — *Traitement de certains résidus provenant de la fabrication des couleurs d'aniline pour en refaire des produits de valeur.* C. BINKS, 28 décembre 1871.

L'inventeur mélange l'oxyde de fer magnétique avec les matières organiques azotées provenant de la fabrication des matières colorantes de l'aniline, pour produire de la fonte, du fer malléable ou de l'acier. Pour préparer de la fonte comparativement pure, il suffit de fondre le résidu brut avec des combustibles exempts de soufre. La fonte ainsi produite est riche en carbone et en azote. Pour obtenir de la fonte malléable, on devra fondre ou puddler la fonte obtenue précédemment avec de l'oxyde de fer exempt de carbone et d'azote. La fonte peut être encore convertie en acier fondu en maintenant la fusion, en présence d'oxyde de fer ne contenant pas de carbone et d'azote, jusqu'à ce que la proportion de carbone soit suffisamment brûlée. On peut encore ajouter, pour produire l'acier, une certaine quantité de cyanure alcalin et de cyanure de manganèse.

L'oxyde de fer provenant de la réduction des résidus de la fabrication de l'aniline peut être purifié soit par grillage en présence du carbonate de soude, soit par un traitement aqueux en présence d'une solution de soude caustique.

3503. — *Production du gaz.* W. E. NEWTON, 28 décembre 1871.
Les tuyaux qui amènent le gaz des cornues sont entourés d'un cylindre ou manchon fermé par le bas et dans lequel on fait couler un courant d'eau froide pendant le temps de la décomposition.

3504. — *Gaz.* W. D. RUCK, 28 décembre 1871.
On mélange un hydrocarbure avec un alcali caustique (soude ou chaux) et on place le mélange dans un gazomètre, puis on force un courant d'air à traverser le mélange. On produit ainsi un air-gaz d'un grand pouvoir éclairant.

3515. — *Traitement des eaux d'égouts.* H. Y. D. SCOTT, 29 décembre 1871.
Il consiste à éliminer les parties solides et à traiter les eaux qui en résultent pour en extraire l'ammoniaque.

3518. — *Phosphates de soude.* B. TANNER, 30 décembre 1871.
Cette invention consiste premièrement dans la production de phosphates de soude, monobasiques, bibasiques et tribasiques, ou d'un mélange de ces sels, au moyen de la vapeur, de la vapeur surchauffée ou d'un mélange de vapeur et d'air chaud. Secondement, dans la production des sels de potasse et d'ammoniaque correspondants, également au moyen de la vapeur, de la vapeur surchauffée ou mélangée avec de l'air chaud. Troisièmement, dans la fabrication de phosphates tribasiques n'ayant plus qu'un des alcalis mentionnés (savoir : soude, potasse ou ammoniaque) comme bases, à l'aide de courants de vapeur ou de vapeur surchauffée ou mélangée avec de l'air chaud.

3529. — *Huile pour éclairage.* C. C. MOLCHIN, 30 déc. 1871.
Cette huile est composée d'huile de noisette ou de colza, de pétrole, de camphre et de sel commun, ou leurs équivalents.

La lampe doit être du système à modérateur et être adaptée *ad hoc.*

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Réponse à une note de M. Berthelot sur le calorimètre à mercure, par M. P. A. FAVRE.

Je ne m'arrêterai pas à discuter les critiques de détail produites par M. Berthelot dans sa dernière note (1) : ces critiques ne sont pas de nature à atteindre la confiance qu'on peut avoir dans l'emploi du calorimètre à mercure, et, d'un autre côté, les explications que j'ai données à ce sujet dans ma note précédente seront, je l'espère, suffisantes pour éclairer les personnes qui voudront sérieusement se rendre compte des conditions dans lesquelles l'appareil fonctionne régulièrement.

Mais, puisqu'on m'en a fourni l'occasion, il est certains points sur lesquels je crois devoir insister, une fois pour toutes, afin d'établir nettement ma situation à l'égard de M. Berthelot, et de renseigner exactement les physiciens qui veulent bien s'intéresser à mes travaux sur l'objet précis de mes recherches et la nature des idées qui m'ont dirigé.

Dans ses leçons sur le rôle de la chaleur, pour la formation des composés organiques, leçons professées au Collége de France et publiées dans la *Revue scientifique des Cours publics*, M. Berthelot, empruntant à J. T. Silbermann et à moi toutes les données numériques que nous avions publiées, sans qu'il lui ait été nécessaire d'en ajouter une seule qui lui fût personnelle, a longuement développé les idées générales auxquelles nous avions été nécessairement conduits par l'interprétation de ces données. Ces idées se trouvaient implicitement comprises ou même nettement signalées dans notre travail sur la combustion des composés organiques appartenant aux mêmes séries ou à des séries parallèles, ainsi que sur la combustion des composés organiques isomères, etc. ; elles exprimaient les lois de formation de ces composés (2). Si l'habile professeur s'es

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 57. — Juillet 1872.

(2) Pour formuler les lois thermiques de la formation des composés organiques,

trouvé en mesure de donner ces leçons, c'est parce que nous lui avions fourni les nombres nécessaires aux calculs et les idées fondamentales. M. Berthelot aurait pu nous réserver une part plus large dans un enseignement que nos travaux seuls avaient rendu possible.

Dans ces mêmes leçons, M. Berthelot, parlant des composés assez peu nombreux qui, en se décomposant, paraissent dégager de la chaleur, les compare à la généralité des composés présentant le phénomène contraire, sans se rendre compte de la complexité du premier phénomène, malgré l'explication que nous avons donnée (1). Il distingue ces deux ordres de phénomènes de signe contraire en établissant deux classes de corps : les corps *endothermes* et les corps *exothermes*, laissant croire ainsi que les éléments constituants d'un composé peuvent dégager de la chaleur au moment même de leur séparation, tandis que le dégagement de chaleur résulte d'un phénomène secondaire qui s'accomplit après cette séparation.

Dans cette étude des corps, appelés plus tard, avec raison, par M. H. Sainte-Claire Deville, corps *explosifs*, M. Berthelot parle si peu des travaux de ceux qui, avant lui, avaient posé et résolu la difficulté en question, qu'il serait bien difficile, pour la plupart des lecteurs de ses leçons, de ne pas croire qu'il a créé des noms pour des phénomènes signalés par lui pour la première fois.

La part accordée par M. Berthelot aux physiciens qui lui avaient fourni les éléments de ses leçons était bien faible, et cependant ils se sont abstenus de toute protestation. A cette époque, M. Berthelot, parlant à peine du calorimètre à eau, qui seul nous avait servi, met en cause le calorimètre à mercure, critique cet instrument, qu'il ne connaissait pas alors, et que, très-probablement, il ne connaît pas bien encore.

J'ai entrepris le premier des recherches thermiques sur les mélanges explosifs, dans le but d'éclairer la théorie des phénomènes

nous n'avions pas jugé qu'il fût encore nécessaire, à cette époque, de faire, pour ces composés, ce que nous avions fait pour les combinaisons salines, c'est-à-dire de rapporter les expériences aux équivalents chimiques. Nous attendions qu'il fût possible d'ajouter aux données que nous possédions déjà des données nouvelles, telles que celles qui m'ont été fournies plus tard par l'électrolyse des acides organiques, par exemple. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXXIII, p. 1085. — 1871.)

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 5. (Décomposition du protoxyde d'azote.)



balistiques qui accompagnent la déflagration des poudres à tirer et qui les rendent plus ou moins brisantes (1). Dans ce but, j'ai fait plusieurs déterminations relatives à la formation des composés oxygénés tant du chlore que de l'azote, par exemple.

Les nombres obtenus m'ont suffi pour établir les conséquences que j'avais en vue, et celles-ci n'ont point été contestées ; mais je me suis bien gardé de demander aux nombres obtenus à l'aide du premier calorimètre à mercure, dont j'ai signalé les imperfections, plus qu'ils ne pouvaient me donner. Cependant, en restant dans les limites d'approximation permises, j'ai établi les principes de la théorie thermodynamique des corps explosifs.

S'agissait-il de tirer de ces nombres d'autres conséquences exigeant une plus grande précision? Il fallait alors reprendre les expériences ou contrôler leur degré d'exactitude. M. Berthelot, après avoir critiqué mes travaux et condamné mes appareils, adopte, au contraire, sans discussion et sans contrôle, des nombres obtenus dans les conditions les plus défavorables. Il en fait le point de départ de calculs défectueux, dont les résultats ont été attaqués par M. Thomsen (2), trop vivement, j'en conviens ; mais comment serais-je responsable de cet incident ?

La situation demeure celle-ci : Parmi les expérimentateurs, les uns se servent du calorimètre à mercure et s'en félicitent, les autres le condamnent sans le connaître et refusent également de s'en servir et de l'étudier.

Il y a plus de trente ans, bien longtemps avant que M. Berthelot et M. Thomsen se fussent occupés de recherches thermiques, j'ai pensé qu'il me serait peut-être possible d'élargir et de faciliter les voies dans une direction encore peu explorée, en y traçant quelques sentiers nouveaux ; en conséquence, je me suis attaché, non à déterminer des données numériques que d'autres interpréteraient plus tard, mais à chercher les éléments qui m'étaient seuls nécessaires pour vérifier la valeur de certaines idées générales qu'il s'agissait d'éprouver. Si, parmi les milliers de nombres que j'ai obtenus à l'aide de méthodes très-variées, et par des moyens souvent indirects, il s'en trouve quelques-uns qui n'offrent pas toute l'exactitude désirable ; si même, au milieu de ces questions obscures, il m'est échappé quelques erreurs de raisonnement, ou quelques

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXIV, p. 241 et 412. — 1853.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 181. — 1872.

fautes de calculs, j'espère que les conséquences générales de mes travaux n'en seront pas moins exactes et utiles, n'ayant demandé aux nombres que j'obtenais rien de plus que ce qu'ils pouvaient réellement me donner. Il ne faut donc pas me rendre injustement responsable de l'emploi peu rationnel que d'autres peuvent avoir fait de ces nombres.

Réponse à la seconde note de M. Favre sur le calorimètre à mercure, par M. BERTHELOT.

C'est avec un vif regret que je me vois forcé de repousser les nouvelles attaques de M. Favre. Après m'avoir mis en demeure de justifier les reproches que j'avais cru devoir faire à son instrument, M. Favre s'abstient de répondre aux critiques précises et très-modérées que j'ai faites des données contenues dans sa première note. Au lieu de les réfuter, il introduit une nouvelle controverse, fondée sur des réclamations personnelles qui n'ont aucun fondement. La position scientifique de M. Favre ne me permet pas de garder le silence.

J'ai rendu pleine justice aux recherches de MM. Favre et Silbermann sur les chaleurs de combustion (1); il est facile aux lecteurs des *Annales* de s'en assurer (2).

J'ai cité très-expressément leurs noms, leurs nombres et l'unique loi générale qu'ils aient formulée : je veux dire la relation entre les chaleurs de combustion des corps homologues. Mais il n'existe dans leur travail aucune trace des idées fondamentales que j'ai développées et que M. Favre prétend revendiquer maintenant.

Il y a ici, dans la note de M. Favre, une confusion singulière : les *chaleurs de combustion* des composés organiques et leurs *chaleurs de formation* sont choses très-différentes. J'ai montré le premier qu'il est facile de passer des unes aux autres par le calcul; mais ce calcul n'avait point été fait, ni même indiqué en principe, explicitement ou implicitement, soit par M. Favre, soit par personne, avant mes propres travaux.

Un exemple montrera clairement le point en litige. MM. Favre

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. VI, p. 341, 331, etc.

(2) Je rappellerai de nouveau que l'énoncé général de mes idées a été rédigé par moi-même et publié dans les tomes VI et XVIII de la 4ᵉ série des *Annales*. La *Revue des Cours scientifiques*, à laquelle M. Favre persiste à s'en référer, renferme seulement un premier essai, écrit au fur et à mesure de mes leçons par un de mes élèves, afin d'en indiquer la date et le programme; mais, je tiens à le répéter, je ne saurais l'accepter comme base d'une discussion approfondie.

et Silbermann indiquent qu'un gramme d'acide formique, brûlé par un excès d'oxygène, dégage 2091 calories; ils enregistrent le nombre donné par leur expérience sans aucune réflexion théorique ni conséquence particulière. Or, voici ce que j'en ai tiré. Ayant réussi à former l'acide formique par l'union de l'eau et de l'oxyde de carbone, j'ai cherché la quantité de chaleur mise en jeu dans cette combinaison; j'ai prouvé qu'on peut la calculer au moyen des chaleurs de combustion de l'acide formique et de l'oxyde de carbone. En effet, étant donné un système initial, formé d'eau, d'oxygène et d'oxyde de carbone, et un système final, formé d'eau et d'acide carbonique, on peut passer de l'un à l'autre en suivant deux marches différentes.

Système initial : $C^2O^2 + O^2 + H^2O^2$.

Première marche. — Oxyde de carbone + oxygène = acide carbonique.

$$C^2O^2 + O^2 = C^2O^4 \text{ dégage } +69\,000.$$

Deuxième marche. — Oxyde de carbone + eau = acide formique

$$C^2O^2 + H^2O^2 = C^2H^2O^4 \text{ dégage } x.$$

Acide formique + oxygène = acide carbonique + eau.

$$C^2H^2O^4 + O^2 = C^2O^4 + H^2O^2 \text{ dégage } +96\,000.$$

Système final : $C^2O^4 + H^2O^2$.

La chaleur totale, dégagée dans les deux cas, est nécessairement la même. Donc

$$96\,000 + x = 69\,000,$$

$$x = -27\,000.$$

C'est la quantité de chaleur absorbée lorsque l'oxyde de carbone s'unit aux éléments de l'eau. J'ai déduit de là diverses conséquences sur la formation de l'acide formique, conséquences que je ne rappellerai point. Si MM. Favre et Silbermann avaient indiqué ce calcul et ces conséquences, j'aurais eu le devoir et le soin de les citer expressément; mais on n'en trouve auçune trace dans leur publication; rien n'autorise donc M. Favre à affirmer qu'ils ont été « nécessairement conduits aux mêmes idées par l'interprétation des données » de leur expérience.

Bref, les chaleurs de formation des alcools, des acides, des éthers ne sont pas plus exprimées dans le Mémoire de MM. Favre ét Silbermann que la théorie de la marche d'une planète n'est exprimée dans les registres d'observations qui servent à la calculer.

Les conséquences nouvelles auxquelles je suis parvenu sont, comme on peut le voir par l'exemple précédent, la suite logique de mes travaux sur la synthèse; elles n'auraient pu être formulées par personne en 1852, date du Mémoire de MM. Favre et Silbermann, parce que, à cette date, les séries de réactions qui permettent de réaliser la formation des composés organiques demeuraient inconnues.

C'est également en poursuivant l'étude des conditions générales qui président à la formation des composés organiques que j'ai été conduit à examiner les conditions thermiques de la production des corps engendrés par les doubles décompositions, réactions qui jouent un si grand rôle en chimie organique (1); de cet examen résultent diverses idées nouvelles sur les *réactions endothermiques* et les *réactions exothermiques*.

Ici encore, ces idées qu'il réclame, M. Favre en a-t-il pris, même actuellement, une connaissance exacte? Il prétend, en effet (p. 386 de sa note), et c'est là la base de sa discussion, que j'aurais distingué « deux classes de corps : les corps endothermes et les corps exothermes. » Or ces mots ne figurent nulle part dans mes publications ; ils ont été imaginés par M. Favre et attestent sa méprise : il a attribué aux corps eux-mêmes ce que j'avais dit du mécanisme de leur formation.

L'existence de certains composés qui se détruisent avec dégagement de chaleur, tels que l'eau oxygénée, le chlorure d'azote, les oxydes du chlore, etc., était connue bien avant les travaux de M. Favre, comme avant les miens; elle avait été expliquée par Berzelius et par les chimistes contemporains, en supposant que les corps simples peuvent entrer dans leurs combinaisons sous des états *allotropiques* spéciaux, tantôt identiques, tantôt dissemblables avec ceux qu'ils manifestent à l'état de liberté. M. Favre a adopté cette idée, et il a eu le mérite de fournir les premières mesures de la chaleur dégagée dans la destruction de cet ordre de composés. Je m'empresse de reconnaître ce mérite, tout en faisant mes réserves sur l'exactitude des mesures. Mais le problème général que j'ai surtout étudié, soit à l'aide des nombres de M. Favre, que je n'ai pas négligé de citer, soit à l'aide d'expériences et de déterminations nouvelles (acide formique, soufre insoluble, série du cyanogène, etc.), n'est pas le même; car il consiste à chercher l'origine de la cha-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 15.

leur dégagée au moment des décompositions exothermiques dans un état antérieur du système générateur, je veux dire dans les réactions qui ont donné naissance aux corps décomposables avec production de chaleur; or ce problème théorique n'a jamais été traité par M. Favre. En d'autres termes, j'explique la chaleur dégagée par le mode d'assemblage de l'ensemble des éléments dans le corps composé plutôt que par une constitution spéciale assignée à quelqu'un de ces éléments individuellement.

M. Favre, enfin, s'attribue dans sa note le mérite d'avoir établi les principes de la théorie thermodynamique des mélanges explosifs. Je ne puis partager son opinion, étant d'ailleurs désintéressé dans la question. L'effet des mélanges explosifs est dû à la fois au dégagement des gaz et à la chaleur produite : Lavoisier le savait (1), et il a même exposé sur la combustion du soufre et du charbon par l'oxygène du salpêtre des expériences calorimétriques et des considérations semblables à celles que nous pourrions présenter aujourd'hui. Gay-Lussac formulait dans ses Cours, en 1828 (2), la théorie des effets de la poudre dans des termes identiques à ceux que nous employons, sans prétendre d'ailleurs l'avoir inventée. Or M. Favre n'a pas ajouté un mot à cette théorie dans le seul Mémoire où il se soit occupé des mélanges explosifs (3). Ce qu'il a pu joindre à nos connaissances à cet égard n'est pas une théorie, mais certaines mesures parmi lesquelles celles qui concernent les composés oxygénés de l'azote sont maintenant contestées comme absolument inexactes (4).

Ici, comme dans les cas précédents, M. Favre revendique à tort, d'après la simple analogie des sujets, des idées générales qu'il n'a pas eues, ou qu'il semble parfois ne pas connaître bien exactement.

Mais je m'arrête, ne voulant pas prolonger cette discussion. Je crois devoir laisser au public compétent le soin de faire à chacun sa part légitime dans le développement de la science.

Je laisse également au public compétent le soin de juger si M. Favre a établi l'exactitude de son calorimètre à mercure, objet

(1) *OEuvres de Lavoisier*, t. I, p. 366 et 367, 1864; t. II, p. 325 et 326, etc.

(2) *Cours de Chimie*, par Gay-Lussac, 12e leçon, p. 23. — 1828.

(3) *Journal de pharmacie*, 2e série, t. XXIV, p. 338.

(4) Ce sont ces nombres, sur lesquels il n'avait élevé aucun doute, que M. Favre me reproche d'avoir employés dans quelques calculs : j'ai pris soin de les supprimer complétement dans la seconde édition de mon ouvrage *Sur la force de la poudre et les matières explosives*. (Chez Gauthiers-Villars, 1872.)

premier de notre controverse. Les résultats fournis par cet instrument sous sa forme ancienne sont pour la plupart peu corrects, quelques-uns même tout à fait faux : l'auteur le reconnaît aujourd'hui, laissant à ceux qui se sont appuyés sur ses déterminations le regret d'avoir eu confiance dans des données qu'il avait présentées sans aucune réserve. Sous la nouvelle forme, adoptée par M. Favre dans ces dernières années, le calorimètre à mercure est-il devenu plus exact? La discussion précise et détaillée que j'ai tirée des expériences mêmes de l'auteur et à laquelle il n'a rien répondu, autorise à en douter.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la théorie de l'explosion des composés détonants, par MM. CHAMPION et H. PELLET (1).

M. Abel a émis l'hypothèse que l'explosion des composés détonants n'a lieu qu'à la condition d'exciter dans ces composés une action mécanique d'une espèce particulière, dépendant de leurs propriétés et de leur constitution. D'après cette théorie, la chaleur développée par l'explosion de l'amorce ne peut suffire à produire la décomposition instantanée. Les auteurs ont cherché à démontrer par des expériences directes que la chaleur et le choc des gaz n'interviennent pas dans cette action, à moins de cas spéciaux dans lesquels ces influences provoquent elles-mêmes un mouvement vibratoire qu'on peut obtenir par d'autres moyens.

Première expérience. — On réunit par une bande de papier deux tubes de verre d'une longueur totale de $2^m,40$ et de 13^{mm} de diamètre; on introduit dans chaque extrémité $0^{gr},03$ d'iodure d'azote. L'explosion produite directement à l'une des extrémités détermine celle de l'autre portion d'iodure d'azote. Cette détonation à distance

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 210.

a encore été obtenue par une longueur de tube de 7 mètres. Si l'on sépare les deux tubes par un intervalle de 5 à 6^{mm}, l'explosion par influence ne se manifeste plus. Cependant la première explosion peut être produite hors du tube, en face de l'ouverture. On ne peut pas attribuer la seconde explosion uniquement au choc de l'air, car un petit pendule suspendu vers le milieu du tube n'est pas agité plus vivement que par une simple insufflation.

Deuxième expérience. — On a placé de l'iodure d'azote sur une corde d'une contrebasse, en le maintenant encore humide par un fragment de baudruche, puis, après dessiccation, on a fait vibrer la corde avec un archet. L'iodure placé sur les cordes les plus basses n'a jamais détoné, tandis qu'il suffisait d'un coup d'archet pour faire détoner celui placé sur la corde donnant le son le plus élevé. Les auteurs estiment à 60 le nombre de vibrations nécessaire pour provoquer l'explosion.

Troisième expérience. — Les vibrations produites par les plaques métalliques conduisent à un résultat analogue.

Quatrième expérience. — L'un des corps explosibles était placé au foyer d'un miroir parabolique, tandis que le second était placé au foyer d'un autre miroir, à une distance de $2^{m},50$ du premier. La chaleur produite par la première explosion est insuffisante pour expliquer l'explosion au second foyer; car si les surfaces des miroirs ont été noircies, l'explosion produite par $0^{gr},03$ de nitroglycérine détermine l'explosion de l'iodure d'azote placé au second foyer, aussi bien que lorsque les surfaces sont brillantes.

Les auteurs déduisent de leurs expériences que l'explosion des composés détonants doit être attribuée à un mouvement vibratoire particulier, variant avec leur constitution et leurs propriétés, et qui peut agir indépendamment de la chaleur et du choc des gaz produits par l'explosion de l'amorce.

Constitution des sels acides en dissolution, par M. BERTHELOT (1).

On admet en général que les sels acides et les sels doubles se détruisent en se dissolvant dans l'eau. Cette opinion repose surtout sur les expériences thermiques de MM. Andrews, Graham, Favre et Silbermann, d'après lesquelles le mélange d'une solution saline

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 207 et 263.

avec la solution de l'acide correspondant ou d'un autre sel du même acide ne dégage que peu ou point de chaleur.

Les recherches de l'auteur, fondées sur le partage d'un corps entre deux dissolvants, tendent à établir une différence fondamentale entre les sels acides, suivant qu'ils sont formés par des acides monobasiques ou par des acides bibasiques. Les premiers sont détruits par la dissolution, tandis que les seconds éprouvent seulement une décomposition partielle et variable avec les proportions relatives d'eau, d'acide et de sel neutre mis en présence.

Les chiffres fournis par les sels neutres et les acides monobasiques suivants ne donnent aucun indice thermique de l'existence des sels acides dissous que pourraient former les acides monobasiques :

	cal.		cal.
KCl + HCl	—0,03	$AzO^6K + AzO^6H$	+0,01
NaCl + HCl	—0,03	$AzO^6Na + AzO^6H$	—0,04
AmCl + HCl	—0,04	$AzO^6Am + AzO^6H$	+0,02

Avec les acides bibasiques et leurs sels on a obtenu les résultats suivants :

	cal.		cal.
$SO^4K + SO^4H$	—1,04	$SO^4Am + SO^4H$	—0,93
$SO^4Na + SO^4H$	—1,05	$\frac{1}{2}C^4Na^2O^8 + \frac{1}{2}C^4H^2O^8$	—0,42

Ces chiffres indiquent une réaction spéciale. Pour étudier cette réaction, l'auteur a fait varier les proportions de l'acide. On a ajouté successivement plusieurs équivalents d'acide sulfurique étendu (1 équiv. = 1 litre) à un bisulfate dissous (1 équiv. = 2 lit.) :

	cal.		cal.
$SO^4K + SO^4H$	—1,23	$SO^4K + 5SO^4H$	—1,84
» $+ 2SO^4H$	—1,59	» $+ 10SO^4H$	—1,90

On voit que chaque addition d'acide produit une nouvelle absorption de chaleur tendant à la limite —2 ; ce chiffre peut être regardé comme correspondant à une transformation presque intégrale du sulfate neutre en sulfate acide dissous. Avec le bioxalate de soude on arrive aux mêmes conclusions.

Si l'on opère d'une manière inverse, en ajoutant successivement plusieurs équivalents de sulfate neutre au sulfate acide, on observe de même de nouvelles absorptions de chaleur, croissant avec la proportion de sel neutre, à peu près suivant la même progression tendant vers la même limite.

En faisant varier la proportion d'eau, on a obtenu des absorptions d'autant plus faibles (allant de —1,23 à —0,80 cal. pour le mé-

lange de 1 équivalent de SO^4K et de 1 équivalent de SO^4H dissous successivement dans 1, 2, 4, 10 litres d'eau). Cela montre que la proportion de bisulfate de soude existant en dissolution est d'autant plus faible que les solutions sont plus étendues. C'est en raison de cette décomposition progressive que la solution de bisulfate de potasse dégage de la chaleur quand on l'étend d'eau, contrairement à ce qui se passe d'ordinaire pour les sels neutres et stables.

La décomposition partielle du bisulfate par l'eau est encore attestée par cette circonstance que les solutions de bisulfate faites à chaud déposent du sulfate neutre par le refroidissement, dépôt qui peut être prévenu par l'addition d'un excès d'acide.

D'après ces faits, il existe entre l'eau, le sel acide, l'acide libre et le sel neutre un certain équilibre dépendant des proportions relatives des quatre composants.

Il reste à expliquer pourquoi, contre toute analogie, la formation d'un bisulfate en dissolution a lieu avec absorption de chaleur. Le calcul thermique de cette formation repose sur les données suivantes, déterminées entre 22 et 24° :

		cal.
1° La dissolution de 1 équiv. SO^4K (1^p de sel + 50^p d'eau) absorbe......		—3,02
La solution du même sel dans $11^p,5$ d'eau, faite à l'avance, absorbe, lorsqu'on l'étend de son volume d'eau...........................		—0,11
L'addition d'un nouveau volume d'eau...........................		—0,04
L'addition de 5 vol. d'eau à la solution de $11^p,5$ absorbe environ.....		—0,16
2° $SO^4H + 110H^2O^2$, produit, d'après Thomsen........................		+8,54
Cette solution, étendue de son volume d'eau, dégage......	+0,14	+0,33
L'addition de 5 vol. d'eau à cette solution diluée..........	+0,19	
3° S^2O^8KH absorbe, par équivalent (1^p de sel + 50^p d'eau)...............		—3,27
1^p de sel ajoutée à cette solution.................................		—3,72
C'est-à-dire que 1^p de sel + 25^p d'eau absorbent...................		—3,50

Soit le système initial SO^4H (1 équiv. = 2 lit.) et SO^4K (1 équiv. = 2 lit.), et le système final $SO^4H + SO^4K$ (1 équiv. = 4 lit.).

On peut passer de l'un à l'autre suivant deux marches différentes :

	cal.
Première marche. Mélange des deux liqueurs..........................	—1,04

		cal.
Seconde marche.	On sépare SO^4H de la solution........	—8,54
	On sépare SO^4K.....................	+2,98
	On combine, à l'état anhydre, $SO^4K + SO^4H$	x
	On dissout S^2O^8KH.................	—3,48
	Somme.........	$-9,04 + x = -1,04$

d'où $x = 8,0$.

Telle est la quantité de chaleur dégagée dans la formation du bisulfate de potasse à la température de 23°.

D'après ce calcul, on comprend que la formation du bisulfate dissous donne lieu à du froid au lieu de chaleur. C'est à cause de la coexistence de réactions de signes contraires, les réactions endothermiques étant la séparation entre l'eau et l'acide sulfurique et la dissolution du bisulfate. Inversement, la dilution d'une solution de bisulfate dégage de la chaleur, à cause de la mise en liberté d'une certaine quantité d'acide qui réagit alors sur l'eau. C'est en vertu d'une succession analogue de réactions en sens inverse que l'acide sulfurique étendu et le sulfate de soude cristallisé peuvent produire un abaissement de température de −28°.

Dans tous les cas, le phénomène dominant est la formation du bisulfate, accomplie avec dégagement de chaleur. L'auteur a cherché à approfondir les phénomènes d'hydratation et de décomposition qui se produisent dans l'acte de la dissolution.

Le bisulfate anhydre S^2O^7K a été préparé en faisant agir l'acide anhydre sur le sulfate neutre et chauffant à 180° dans un courant d'acide carbonique sec. (Le bisulfate obtenu par l'acide ordinaire en excès et le sulfate neutre n'est pas anhydre; séché à 120°, il a pour composition $4SO^4K + 3SO^4H$.) Traité par 40 p. d'eau, ce sel s'y dissout en présentant des phénomènes caractéristiques. Il y a d'abord un refroidissement notable qui est de −1,91 cal. pour 1 équiv. de sel; mais au bout d'une minute environ, le thermomètre remonte, et l'on observe un échauffement qui s'élève à +0,58 cal. (à partir du moment qui précède le début de la dissolution).

Ces deux effets représentent : le premier, la *dissolution pure et simple du bisulfate anhydre*; le second, sa combinaison avec l'eau. Cette combinaison est loin d'être complète au bout de quelques minutes. En effet, immédiatement après les mesures précédentes, l'addition de 1 équivalent de potasse, pour transformer le sel acide en sel neutre, a produit un dégagement de $+17^{cal},11$, au lieu de +16,24 qu'aurait dû donner une solution équivalente de bisulfate hydraté (1). La différence +0,87 doit donc s'ajouter à +0,58, ce qui fait 1,45 pour la chaleur dégagée lorsque le bisulfate anhydre est changé en bisulfate dissous.

(1) Le bisulfate hydraté, au moment qu'il vient d'être dissous, fournit par la potasse la même quantité de chaleur qu'un mélange équivalent des solutions de sulfate de potasse et d'acide sulfurique. La liqueur atteint donc aussitôt son état d'équilibre. Au bout d'une semaine, on a encore le même chiffre. (*Note de l'auteur.*)

L'auteur termine par un calcul qui établit la quantité de chaleur dégagée par la formation de bisulfate anhydre ($SO^3 + SO^4K$), et la trouve égale à $+15^{cal},0$.

L'hydratation de ce sel $S^2O^8K + HO = S^2O^8KH$ dégage $+5,0$ ou la moitié de la chaleur dégagée par $SO^3 + HO = SO^4H$, soit $10^{cal},1$.

De l'aptitude de certains gaz à acquérir, sous l'influence de l'électricité, des propriétés actives persistantes, par **M. CHABRIER** (1).

L'appareil employé se composait d'un tube ozoniseur de M. Houzeau, entouré d'un deuxième tube enveloppant le fil extérieur, de manière à soustraire l'opération à toute intervention de l'ozone. Ce manchon était fermé à ses deux bouts et soudé sur le tube abducteur, d'une part au-dessous des extrémités inférieures des deux fils, de l'autre au-dessus de l'hélice du fil extérieur. La fermeture supérieure était traversée par le fil extérieur, afin qu'il pût être mis en communication avec un des pôles de la bobine.

L'auteur a d'abord entrepris des études sur l'hydrogène. Une fois le courant établi, on a pu constater à l'issue du tube les *réactions caractéristiques de l'ammoniaque*, ce qui semble révéler l'existence de propriétés actives de l'*hydrogène électrisé*. L'auteur a soumis l'oxyde d'argent à l'action de ce gaz. L'oxyde prit rapidement une teinte noirâtre; la surface se parsema de parcelles brillantes. L'expérience ne réussit qu'avec l'oxyde récemment préparé et encore humide. Les parcelles métalliques parurent se multiplier, puis grossir et affecter parfois l'apparence de petits globules de mercure. Ces globules, examinés au microscope, se déformaient et laissaient bientôt un squelette cristallin. En poursuivant l'action de l'hydrogène électrisé, on peut constater, sous le microscope, des copeaux d'argent d'une ténuité extrême, contournés comme le serait un jet de matière demi-fluide expulsée par pression intérieure.

Ces observations semblent annoncer que l'hydrogène électrisé est apte, non-seulement à réduire l'oxyde d'argent, mais encore à *former avec le métal réduit un composé fluide*, *très-peu stable et susceptible de rocher*.

Une lamelle d'argent, soumise à la même action, conserva une surface nette, recouverte seulement d'une espèce de lustre turgescent, tant qu'elle fut à l'abri de l'air; quand elle fut exposée à l'air,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 484.

elle se couvrit d'un léger voile blanchâtre. Examinée alors au microscope, elle présenta l'aspect d'une peau de chagrin argentée; sur les bords de la lame, il s'était formé une sorte de bourrelet fragile que les secousses faisaient tomber en fragments.

Il résulte de ces observations que l'hydrogène est susceptible d'acquérir sous l'influence de l'électricité des propriétés actives se manifestant, entre autres effets, par la combinaison avec l'azote de l'air, par la réduction de l'oxyde d'argent et, à ce qu'il semble, par l'union avec l'argent métallique.

L'auteur fera connaître dans une prochaine note ses expériences sur l'azote.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un nouveau dérivé de l'acide styphnique, par M. J. SCHREDER (1).

L'auteur a montré précédemment que l'acide styphnique (oxypicrique) est identique avec la trinitrorésorcine. Il donne des dérivés correspondant à l'acide picrique, et l'on pouvait s'attendre à obtenir de même un dérivé correspondant à l'acide isopurpurique, par l'action du cyanure de potassium. Mais le produit que l'on obtient n'est pas l'acide oxyisopurpurique.

Pour préparer ce produit, on ajoute peu à peu 20 gr. de cyanure dissous dans 100 centig. d'eau et chauffé à 40 ou 50° dans une solution de 100 gr. de styphnate de potasse dissous dans 1 litre d'eau bouillante et refroidie à 75°. La liqueur devient d'un jaune-brun, se trouble et laisse déposer le nouveau produit à l'état pulvérulent. Si l'on chauffe alors, il se produit des soubresauts et l'on sent l'odeur de l'ammoniaque. Le dépôt devient alors plus compacte et cristallin. On le recueille sur un linge et on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage soient franchement vertes. Il reste alors un corps brun qui est une combinaison potassique, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante avec une coloration verte. La solution bouillante devient gélatineuse par le refroidissement et brunit sur les bords. La combinaison ne cristallise pas par le repos et se trouve dans un tel état de division qu'elle

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 297. — 1872, n° 9.

passe à travers le filtre. Par la dessiccation, elle reste sous la forme d'une masse brune, amorphe, non altérée. Elle est insoluble dans l'alcool, qui la précipite de sa solution aqueuse.

Séchée, cette combinaison potassique détone par la chaleur. Obtenue ainsi, elle n'est pas pure, ainsi que le montrent les analyses qui sont divergentes; mais on peut en isoler l'acide correspondant. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique étendu à sa solution aqueuse, celle-ci devient violette, se recouvre d'une pellicule irisée et laisse déposer de fines aiguilles qu'on lave à l'eau acidulée et qu'on purifie par redissolution dans l'eau et addition d'acide chlorhydrique concentré qui reprécipite le composé à l'état cristallin. L'auteur le nomme provisoirement *résorcine-indophane*.

La résorcine-indophane est soluble dans l'eau froide avec une coloration bleue, insoluble dans l'alcool et dans l'éther; l'acide acétique concentré la dissout en quantité notable, ainsi que l'acide sulfurique concentré; mais l'addition d'eau la sépare de ce dernier sans altération. Elle cristallise en aiguilles microscopiques bien formées, anhydres et prenant un aspect cuivré par le frottement. Chauffée, elle brûle avec une légère détonation. Sa composition répond à la formule $C^9H^4Az^4O^6$ qui se trouve confirmée par l'analyse de quelques-uns de ses sels.

La *combinaison potassique* $C^9H^2K^2Az^4O^6+H^2O$ s'obtient pure par l'addition de carbonate de potasse à la solution de la résorcine-indophane. C'est un précipité amorphe qu'on lave à l'eau et qu'on sèche par expression dans du papier. Séchée, elle forme des masses vertes à éclat métallique, et retient encore H^2O qu'elle ne perd qu'à une température à laquelle elle se décompose avec explosion.

Combinaison sodique $C^9H^2Na^2Az^4O^6+H^2O$.— Elle s'obtient comme la précédente et jouit des mêmes propriétés.

Combinaison barytique $C^9H^2BaAz^4O^6+H^2O$. — Précipité foncé, obtenu par double décomposition.

L'acide nitrique transforme la résorcine-indophane en un sirop d'où se séparent des cristaux d'acide oxalique. L'eau de chlore décolore sa solution et l'éther enlève alors à la solution un produit résineux ayant l'odeur de la chloropicrine. La potasse fondante la décompose. L'amalgame de sodium la transforme dans la combinaison sodique, inattaquable par l'hydrogène. L'étain et l'acide chlorhydrique ne paraissent pas l'attaquer. Le chlorure d'acétyle est sans action. Chauffée avec la chaux sodée, elle perd les trois quarts de son azote à l'état d'ammoniaque. Elle ne peut donc ren-

fermer qu'un seul atome d'azote à l'état de AzO^2. L'auteur représente sa constitution par la formule de structure suivante; la seconde formule représenterait, d'après M. Sommaruga, l'acide oxyisopurpurique :

```
    OH.C=C.CAz                OH.C=CAz      CH
       |  |                      |  |     /  Az \
    OH.C  C.CO.AzH            OH.C  CH   <       >O.
       ‖  ‖                      ‖        \  Az /
  AzO².C–C.CO.AzH          AzO².C–C.AzO²  CH
```

Résorcine-indophane. — Acide oxyisopurpurique.

Dans la préparation de la résorcine-indophane, il se produit en même temps de l'azotite de potasse et, ainsi qu'on l'a vu, de l'ammoniaque. On peut admettre qu'elle se forme aux dépens de l'acide oxyisopurpurique produit en premier lieu :

$$C^8H^5Az^5O^7 + KCAz + H^2O = AzO^2K + AzH^3 + C^9H^4Az^4O^6.$$

Sur quelques dérivés du benzyltoluène, par MM. Th. ZINCKE et MILNE (1).

Le benzyltoluène $C^6H^5—CH^2—C^6H^4—CH^3$ est un hydrocarbure que M. Zincke a obtenu il y a quelque temps par l'action du zinc sur un mélange de toluène et de chlorure de benzyle. Les auteurs en ont étudié quelques dérivés.

Action du brome. — Le brome agit énergiquement, par substitution, sur le benzyltoluène, mais les auteurs n'ont pas encore pu isoler un produit bromé bien défini.

Action de l'acide azotique. — En introduisant l'hydrocarbure dans de l'acide azotique de 1,5 de densité, bien refroidi, on obtient un produit binitré qu'on purifie par des lavages à l'éther, pour enlever des produits résineux, et par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le *binitrobenzyltoluène* $C^{14}H^{12}(AzO^2)^2$ cristallise en prismes déliés ou en fines aiguilles blanches, fusibles à 137° et se décomposant à une température plus élevée. Il n'est que peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther, facilement soluble dans la benzine et dans le chloroforme. Il résiste énergiquement aux agents oxydants.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, le binitrobenzyltoluène fournit un chlorure stanneux double cristallisable en fines aiguilles très-solubles.

Le *chlorhydrate de la base amidée* $C^{14}H^{12}(AzH^2)^2$, 2HCl est très-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 683. — 1872, n° 14.

soluble et cristallise dans l'acide chlorhydrique faible en aiguilles ou en lamelles.

Le *sulfate* $C^{14}H^{12}(AzH^2)^2 . SO^4H^2$ cristallise dans l'alcool bouillant en longues aiguilles incolores.

La *base libre* forme une poudre cristalline soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions se colorent à l'air.

Si on fait agir sur le benzyltoluène de l'acide azotique de 1,4 de densité, la réaction ne s'établit que vers 100° et est accompagnée d'une oxydation. Le produit principal est un composé de la formule $C^{14}H^{11}(AzO^2)O$; il est accompagné d'un peu d'acide benzoylbenzoïque et d'un acide nitré. On peut l'envisager comme de la *nitrométhylbenzophénone*

$$C^6H^4(AzO^2)-CO-C^6H^4-CH^3$$

ou comme

$$C^6H^5-CO-C^6H^3(AzO^2)-CH^3.$$

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise dans l'alcool faible et bouillant en aiguilles aplaties, à éclat soyeux, fusibles à 127° et sublimables en lamelles brillantes. L'étain et l'acide chlorhydrique le transforment en un dérivé amidé qui se sépare par l'addition de soude sous la forme d'une poudre légère blanche donnant des sels incristallisables.

On obtient un produit tétranitré par l'action d'un mélange d'acides azotique et sulfurique concentrés; on purifie ce produit en le lavant au chloroforme et le faisant cristalliser dans la benzine bouillante.

Le *tétranitrobenzyltoluène* $C^{14}H^8(AzO^2)^4$ cristallise en petits prismes fusibles à 160-161°, peu solubles à froid dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Il détone à une température élevée.

Action de l'acide sulfurique fumant. — Il se forme au moins deux acides sulfoconjugués dont les sels sont solubles dans l'eau et une partie dans l'alcool.

Les auteurs n'ont pu en isoler qu'un à l'état de pureté. Son sel potassique neutre $C^{14}H^{12}(SO^3K)^2+3\frac{1}{2}H^2O$ se précipite par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse et cristallise dans l'alcool faible et bouillant en lamelles concentriques brillantes ou en aiguilles groupées en mamelons.

L'*acide benzyltoluène-disulfureux* $C^{14}H^{12}(SO^3H)^2$ est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il cristallise par l'évaporation de ses solutions en longues aiguilles incolores, fusibles à 38°.

Le *sel barytique* $C^{14}H^{12}(SO^{3})^{2}Ba + 8\frac{1}{2}H^{2}O$ se sépare en croûtes cristallines par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse.

Le *sel de cuivre* $C^{14}H^{12}(SO^{3})^{2}Cu + 4\frac{1}{2}H^{2}O$ cristallise par le refroidissement de sa solution concentrée en lamelles d'un vert bleuâtre, un peu efflorescentes ; il cristallise également dans l'alcool.

Le *sel de plomb* cristallise en amas d'aiguilles peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu.

Sur la benzyléthylbenzine, par M. J. Fr. WALKER (1).

L'auteur a étendu à l'éthylbenzine la réaction qui a fourni à M. Zincke le benzyltoluène, et il a obtenu ainsi de la *benzyléthylbenzine*. 50 gr. d'éthylbenzine furent chauffés avec du zinc et 60 gr. de chlorure de benzyle, au réfrigérant ascendant, jusqu'à cessation de dégagement de HCl. Le liquide fut alors distillé jusqu'à 250°. Le produit distillé (30 gr.) fut soumis à un nouveau traitement avec 50 gr. d'éthylbenzine et 70 gr. de chlorure de benzyle ; le produit distillé de cette seconde opération fut de nouveau traité de même. Après une quatrième opération, on soumit à la distillation fractionnée tout le produit passant au delà de 150°. Avec 200 gr. d'éthylbenzine et 300 gr. de chlorure de benzyle employés, on obtient 105 gr. du nouvel hydrocarbure et 46 gr. d'éthylbenzine inaltérée; il s'était formé en outre des produits passant à une température très-élevée.

La *benzyléthylbenzine* $C^{6}H^{5}—CH^{2}—C^{6}H^{4}—C^{2}H^{5}$ est un liquide incolore, d'une faible odeur aromatique, de 0,985 de densité à 18°,9, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, bouillant à 294–295° (754mm de pression et le thermomètre plongeant dans la vapeur). D'après les produits d'oxydation que fournit le benzyltoluène, la benzyléthylbenzine devrait d'abord donner une acétone

$$C^{6}H^{5}\text{-}CO\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}C^{2}H^{5},$$

puis un acide

$$C^{6}H^{5}\text{-}CO\text{-}C^{6}H^{4}\text{-}COOH,$$

probablement identique à l'acide benzoylbenzoïque. En effet, ce dernier acide se forme en abondance et avec facilité. Il se produit en même temps une acétone qu'on isole par distillation avec la vapeur d'eau; mais l'auteur n'a pas pu l'obtenir à l'état de pureté.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 686. — 1872, n° 14.

Sur l'acide phénylène-diacétique, par M. R. BIEDERMANN (1).

On sait que le chlore, en agissant sur les hydrocarbures aromatiques, provoque la substitution dans le groupe benzénique ou dans la chaîne latérale, selon qu'on opère à froid ou à chaud. L'auteur a entrepris l'étude des dérivés chlorés de la diméthylbenzine produite à chaud.

La préparation du composé $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right.$ offre quelques difficultés. M. Grimaux l'a obtenu en partant de la diméthylbenzine artificielle ainsi que du xylène du goudron de houille. L'auteur a employé le xylène de goudron de houille, qui, comme on sait, renferme deux isomères, le téréxylène et l'isoxylène. Celui qui a servi était riche en téréxylène. On a opéré, comme l'a fait M. Grimaux, en dirigeant dans le xylène à l'ébullition un courant de chlore sec jusqu'à ce que l'augmentation de poids fût à peu près théorique. Après avoir distillé jusqu'à 230°, le résidu fut plongé dans un mélange réfrigérant; le dichloroxylène cristallise; on le purifie par cristallisation dans l'alcool. Il fond à 100°; l'auteur lui a reconnu les mêmes caractères que M. Grimaux.

Le xylène dibromé se prépare de même, en laissant tomber le brome goutte à goutte dans le xylène bouillant; il faut se préserver avec soin de l'humidité. Par le refroidissement, le liquide se prend en une bouillie cristalline. Le xylène dibromé forme des lames rhomboïdales brillantes, fusibles à 143° (145-147°, d'après M. Grimaux). Il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther.

Traité par 2 molécules de cyanure de potassium, le xylène dibromé échange son brome contre du cyanogène en donnant $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cy\\CH^2Cy\end{matrix}\right.$ fusible à 88-90°. Il se forme en même temps une substance insoluble et amorphe qui paraît être un produit de polymérisation.

Le dicyanure soluble fut transformé en acide $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.COOH\\CH^2.COOH\end{matrix}\right.$ par l'action de la potasse alcoolique. Cet *acide phénylène-diacétique* est précipité en flocons blancs par les acides minéraux; il est soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther; assez soluble dans l'eau bouillante et fort peu dans l'eau froide. Il fond à 236° en se colorant en brun.

La solution aqueuse du sel de sodium donne avec l'azotate d'ar-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 702. — 1872, n° 14.

gent un précipité amorphe blanc qui a été analysé. Seul, le sel de calcium paraît être cristallisable.

Sur le diméthylanthracène, par M. A. VAN DORP (1).

M. Limpricht a obtenu de l'anthracène par l'action de l'eau, à une température élevée, sur le chlorure de benzyle :

$$4C^7H^7Cl = 4HCl + C^{14}H^{10} + C^{14}H^{14}.$$

Si le chlorure de xylyle se comporte de même, il doit conduire au diméthylanthracène $C^{16}H^{14}$. Le chlorure de xylyle, bouillant de 190 à 200° et préparé par l'action du chlore sur le xylène bouillant du goudron de houille, fut chauffé à 210° avec de l'eau. On obtint ainsi une huile aromatique brune qui n'abandonna presque rien à la distillation au-dessous de 230°; vers le point d'ébullition du mercure, il passa un liquide jaune clair, puis un corps qui cristallisa dans le col de la cornue; enfin, un produit semi-fluide. La séparation du produit cristallin est difficile, parce qu'il est imprégné de produits liquides; il faut, à plusieurs reprises, l'exprimer et le faire cristalliser dans l'acide acétique, et pour cela il est nécessaire d'opérer sur des quantités assez considérables de produit. L'analyse de la substance solide a donné la composition du diméthylanthracène.

Le produit liquide, obtenu dans l'action de l'eau sur le chlorure de xylyle, se transforme en diméthylanthracène lorsqu'on le fait passer en vapeurs à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge. Cette transformation paraît déjà s'opérer en partie par la distillation. Ce produit liquide est probablement $C^{16}H^{18}$; en effet, il se dégage de l'hydrogène dans sa transformation en diméthylanthracène. La décomposition du chlorure de xylyle par l'eau se représente donc par l'équation :

$$4C^8H^9Cl = 4HCl + C^{16}H^{14} + C^{16}H^{18}.$$

Le diméthylanthracène ressemble à l'anthracène. Sublimé avec précaution, il se présente en lamelles blanches douées d'une fluorescence bleu-violet. Il fond vers 200°. Sa solubilité dans les différents dissolvants est la même que celle de l'anthracène. On n'en a pas obtenu de combinaison picrique.

Sa solution acétique, traitée par l'acide chromique, fournit un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 674. — 1872, n° 14.

produit d'oxydation insoluble dans la potasse, fusible à 153° et sublimable en lamelles jaunes. L'analyse de ce produit a fourni des chiffres s'accordant assez bien avec ceux qu'exige la formule du diméthylanthracène. Il se forme en même temps une autre substance, peu soluble dans l'acide acétique, mais fusible et sublimable en aiguilles jaunes.

La transformation de ces produits d'oxydation en composés sulfoconjugués et le traitement de ceux-ci par la potasse en fusion n'a pas conduit à un dérivé analogue à l'alizarine. Il se forme bien un produit violet, mais celui-ci se décompose aussitôt.

Recherches sur les produits d'addition des composés aromatiques, par M. C. GRÆBE (1).

L'étude des produits d'addition des hydrocarbures aromatiques est importante au point de vue de la constitution de l'essence de térébenthine. MM. Barbier et Oppenheim ont transformé cette dernière en cymène, et M. Oppenheim en a conclu que l'essence de térébenthine représente un hydrure de cet hydrocarbure. Cependant cette essence possède des caractères qui la différencient nettement des produits d'addition. L'auteur étudie dans ce mémoire le tétrahydrure de naphtaline, le cymène et les produits d'hydrogénation du cymène.

TÉTRAHYDRURE DE NAPHTALINE $C^{10}H^{12}$. — En faisant agir l'acide iodhydrique sur la naphtaline, M. Berthelot a obtenu le bihydrure $C^{10}H^{10}$, bouillant à 200-210°, et un autre hydrocarbure bouillant vers 190°, qu'il présume être le tétrahydrure. M. Ad. Baeyer a obtenu ce dernier, bouillant à 201°, par l'action de l'iodure de phosphonium; mais ces deux méthodes n'en fournissent que de petites quantités. L'auteur a appliqué à cette hydrogénation le procédé qu'il a employé avec M. Liebermann pour obtenir les hydrures d'anthracène. Il a chauffé pendant six à huit heures à 220-250° 10 gr. de naphtaline avec 3 gr. de phosphore rouge et 9 gr. d'acide iodhydrique bouillant à 127°. On obtient ainsi un liquide formé pour la majeure partie de tétrahydrure de naphtaline, qu'on purifie facilement par plusieurs rectifications. Cet hydrure bout à 205° (le thermomètre plongeant en entier dans la vapeur). Sa nature a été établie par l'analyse et par la densité de vapeur. Il ne se combine

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 677. — 1872, n° 14.

pas à l'acide picrique et possède une odeur particulière; densité à 12°=0,981.

L'acide sulfurique concentré le transforme facilement en un acide sulfoconjugué $C^{10}H^{11}.SO^3H$. Cette réaction est importante, car tous les produits d'addition connus jusqu'à présent des composés aromatiques font la double décomposition, en régénérant le type primitif.

Le tétrahydrure de naphtaline, dirigé à travers un tube chauffé au rouge, se dédouble en naphtaline et hydrogène.

Les agents oxydants le transforment en acide phtalique. L'acide nitrique concentré donne des dérivés nitrés, desquels on n'a pu isoler que de l'acide picrique. Lorsqu'on ajoute du brome à une solution de tétrahydrure dans le sulfure de carbone, il se dégage de l'acide bromhydrique, et la solution laisse par l'évaporation une huile qui se décompose par la distillation en perdant de l'acide bromhydrique et en donnant, indépendamment de produits bromés, de la naphtaline et du bihydrure $C^{10}H^{10}$.

L'acide sulfoconjugué $C^{10}H^{11}.SO^3H$ forme des cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. Son *sel de baryum* $(C^{10}H^{11}.SO^3)^2Ba + 2H^2O$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, moins soluble à froid.

Le *sel de sodium* $C^{10}H^{11}.SO^3Na + H^2O$ est très-soluble. Fondu avec la potasse, il fournit un phénol, et, par l'action du formiate de sodium, un acide. Il reste à voir si ces derniers composés dérivent de la naphtaline ou du tétrahydrure.

CYNÈNE $C^{10}H^{16}$. — D'après M. Kraut, cet hydrocarbure, qui se forme par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'essence de Semen contra, fournit de l'acide phtalique par l'oxydation. Il pouvait donc constituer un hydrure de naphtaline; mais d'après les recherches de l'auteur, il se rattache plutôt au cymène. Il se distingue des terpènes par des réactions beaucoup plus nettes et par une plus grande stabilité. C'est probablement le bihydrure de cymène. L'auteur l'a préparé par l'action du persulfure de phosphore sur l'essence de Semen contra, et a obtenu en même temps un corps sulfuré cristallisé. Le cynène bout à 174-175° (172-174°, d'après M. Kraut). L'oxydation (chromate et acide sulfurique) le transforme en acide téréphtalique et en acide toluique, et peut-être en d'autres produits. Il se distingue de l'essence de térébenthine en ce qu'il n'est pas détruit par l'acide sulfurique, qui fournit un acide sulfoconjugué $C^{10}H^{15}.SO^3H$ sous la forme d'un sirop épais,

donnant des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool. Fondu avec la potasse, cet acide fournit le phénol correspondant au cymène et non au cynène; l'action de la potasse est donc accompagnée d'une oxydation. Le phénol obtenu $C^{10}H^{13}OH$ est liquide et bout à 232-235°; il est probablement identique avec celui qui dérive de l'acide cymènesulfureux.

Réduction du cymène. — Le cymène s'unit plus difficilement à l'hydrogène que la naphtaline; l'opération a eu lieu comme pour cette dernière, mais il a fallu chauffer pendant seize heures à 280-290°. Le produit obtenu distille principalement entre 170 et 176° (le cymène employé bouillait à 175-176°); l'analyse a montré que le cymène s'était, en partie seulement, transformé en un bihydrure dont l'identité avec le cynène n'a pas encore pu être établie.

Transformation du cymène en térébène, par MM. Louguinine et Guareschi (1).

Du cymène, provenant de l'essence de cumin, et bouillant à 175-180°, fut dissous dans 6 fois son poids d'alcool aqueux additionné d'éther, puis soumis pendant plusieurs semaines à l'action de l'amalgame de sodium. Le produit, soumis à la distillation fractionnée, a fourniune quantité notable d'un produit distillant de 159 à 161°. Cette portion, douée de l'odeur de térébenthine, a donné de la terpine par l'action de l'alcool et de l'acide nitrique, ainsi qu'un chlorhydrate liquide par l'action de l'acide chlorhydrique.

M. H. Schiff a trouvé pour le térébène ainsi obtenu une densité égale à 0,868 à 16°. Il se comporte avec l'iode comme l'essence de térébenthine ordinaire; il est lévogyre, et le cymène qui avait servi à le préparer s'est trouvé être inactif. M. Schiff, qui rend compte de ces expériences, faites dans son laboratoire, ajoute qu'elles ont besoin d'être répétées (2).

Sur un nouveau dérivé de la chlorophylle, la purpurophylle, par M. F. A. Harsten (3).

On sait que M. Fremy a annoncé que la chlorophylle donne,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 439. — 1872, n° 9. — Correspondance italienne.

(2) De nouvelles expériences ont en effet montré que cette transformation n'a pas lieu avec le cymène pur.

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. cxlvi, p. 158.

sous l'influence des alcalis, deux matières colorantes, la *phyllocyanine* et la *phylloxanthine*. La chlorophylle, jaunie par les alcalis, redevient verte par l'acide chlorhydrique, et la solution chlorhydrique, agitée avec de l'éther, donne deux couches ; la supérieure est jaune, la seconde aqueuse et d'un beau bleu. L'auteur a répété cette expérience de M. Fremy et est arrivé à des résultats différents. De la chlorophylle fut bouillie pendant quinze minutes avec de la potasse concentrée; mais elle conserva sa couleur verte. La liqueur filtrée était verte et fluorescente ; l'addition d'acide chlorhydrique donna d'abord un faible précipité; un excès d'acide produisit une couleur vert d'herbe très-vive, dépourvue de fluorescence. Cette solution acide donna, par le carbonate de potasse, un précipité gris qui fut lavé à l'eau, puis additionné d'alcool. Celui-ci se colora en rouge, avec une fluorescence verte et cramoisie.

L'auteur donne à la matière dissoute le nom de *purpurophylle ;* elle est peut-être identique avec la matière colorante de certaines fleurs.

Dans un autre mémoire (1), l'auteur décrit de nouveaux faits relatifs à la chlorophylle. Cette matière colorante peut être extraite des feuilles par la benzine, après un traitement préalable à l'alcool.

La chlorophylle est accompagnée d'une matière jaune, que l'auteur nomme *chrysophylle* et qui peut être obtenue cristallisée. Les feuilles, traitées par l'alcool pour les priver d'eau, puis exprimées, sont additionnées d'alcool éthéré. Après vingt-quatre heures, on exprime le liquide qu'on laisse évaporer à l'air; il s'en dépose, outre la chlorophylle, de très-petits cristaux brillants, d'un jaune d'or ; ce sont des lamelles formées par la réunion de petites aiguilles. Avant la dessiccation complète, on traite le résidu par du pétrole ou de la potasse bouillante, qui dissout la chlorophylle et laisse les cristaux de chrysophylle qu'on purifie par recristallisation dans l'éther.

La chrysophylle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans le pétrole et dans la potasse, l'ammonique, l'acide chlorhydrique étendu, l'alcool froid; très-soluble dans l'éther, la benzine et les corps gras. Elle peut être considérée comme accompagnant toujours la chlorophylle, car on l'a trouvée dans une foule d'espèces de plantes. Elle paraît être un produit d'oxydation de la chlorophylle

(1) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 524.

à l'aide de laquelle on peut la préparer. Elle est peut-être identique avec la phylloxanthine de M. Fremy.

La chlorophylle, telle qu'elle est extraite par l'éther, étant macérée avec de l'acide chlorhydrique, fournit des flocons et une solution vert bleuâtre foncé (*phyllocyanine* de M. Fremy?). Le résidu est formé de matière grasse et de chrysophylle. La solution filtrée, additionnée de beaucoup d'eau, donne un précipité noir; ce même corps noir, que l'auteur nomme *mélanophylle*, se forme aussi par l'évaporation de la solution. L'acide chlorhydrique le redissout avec la couleur vert bleuâtre primitive. Ce corps noir est différent de celui décrit par M. Filhol et dont la solution alcoolique est colorée en vert par la potasse, ce qui n'a pas lieu pour la mélanophylle.

La solution bleu verdâtre, étant additionnée de carbonate de chaux ou de potasse, donne un précipité vert d'herbe; une plus grande quantité de carbonate sépare de la mélanophylle.

Pour enlever la matière grasse à la chlorophylle, il faut traiter celle-ci par la potasse (qui ne l'altère pas, contrairement à l'assertion de M. Fremy). L'auteur fera connaître plus tard ses résultats sur ce sujet. La chlorophylle se comporte comme un acide (acide gras?) à l'égard des oxydes métalliques. Ses sels sont généralement verts; celui d'or est brun.

Recherches sur la nicotine, par M. H. WEIDL (1).

La nicotine fournit, lorsqu'on l'oxyde par l'acide nitrique, un acide nouveau, l'*acide nicotianique* $C^{10}H^{8}Az^{2}O^{3}$, d'après l'équation

$$C^{10}H^{14}Az^{2}+6O=C^{10}H^{8}Az^{2}O^{3}+3H^{2}O.$$

L'acide nicotianique est une substance incolore, cristallisant facilement et se combinant soit aux bases, soit aux acides, à la manière des acides amidés. Quelques-unes de ces combinaisons sont remarquables par la beauté et les dimensions de leurs cristaux. Chauffé avec de la chaux, il fournit de la pyridine $C^{5}H^{5}Az$. L'acide nicotianique est identique avec l'acide obtenu lorsqu'on oxyde la nicotine par l'acide chromique, et que M. Huber a nommé *acide carbopyridique* en lui assignant la formule erronée $C^{6}H^{5}AzO^{2}$. L'auteur termine par quelques considérations sur la constitution de la

(1) *Wiener Anzeiger*, 1872, p. 115.

nicotine et de l'acide nicotianique. Il pense qu'elle pourrait s'obtenir par l'aldéhyde de l'acide pyrotartrique :

$$2C^5H^8O^2 + 2AzH^3 = C^{10}H^{14}Az^2 + 4H^2O,$$

Aldéhyde pyrotartrique. — Nicotine.

de même que l'aldéhydine (isomère de la collidine) s'obtient à l'aide de l'aldéhyde crotonique :

$$2C^4H^6O + AzH^3 = C^8H^{11}Az + 2H^2O.$$

Sur l'acide tanacétique, par M. MERLETTA (1).

Les bourgeons de *Tanacetum vulg.* contiennent une substance que l'auteur nomme *acide tanacétique* et qui constitue un vermifuge à la même dose que la santonine. On distille les bourgeons avec de l'eau, on évapore la décoction filtrée à consistance de miel, on mélange l'extrait avec de la chaux et du charbon de goudron, et l'on évapore à sec. On reprend la masse desséchée par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et d'acide acétique, puis on fait cristalliser la liqueur filtrée. On obtient ainsi des cristaux jaunes, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau, d'une saveur amère. Ils donnent des sels cristallisables. Reste à savoir si ce corps est identique avec la tanacétine de Le Roy ou l'acide tanacétique de Peschier.

Sur deux alcaloïdes extraits de l'*Isopyrum thalictroïdes*, par M. F. A. HARSTEN (2).

L'*Isopyrum thalictroïdes* est une renonculacée assez répandue dans les forêts des Basses-Pyrénées. La racine en est fibreuse et amère. Elle renferme deux alcaloïdes. Le premier, que l'auteur nomme *isopyrine*, s'obtient en évaporant l'extrait aqueux à consistance sirupeuse, précipitant par l'ammoniaque et extrayant le précipité par de l'éther. Après l'évaporation de l'éther, l'isopyrine reste sous la forme d'une poudre amorphe d'un blanc jaunâtre. Sa saveur est amère. Elle donne un chlorhydrate amorphe que le sel ammoniac ne précipite pas de sa solution aqueuse.

Le second alcaloïde, la *pseudo-isopyrine*, s'obtient en traitant par l'alcool la racine épuisée par l'eau. On évapore l'alcool, on précipite

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 342.
(2) *Chemisches Centralblatt* [3], t. III, p. 523.



le résidu par l'ammoniaque, on épuise le précipité par l'éther et l'on fait évaporer ce dernier ; la base cristallise en aiguilles groupées en étoiles. Son chlorhydrate est précipité par le sel ammoniac, et l'on peut ainsi le séparer complétement de celui de la première base.

L'auteur n'a pas encore pu faire l'analyse de ces deux alcaloïdes, aussi n'est-il pas sûr qu'ils ne soient pas identiques avec des bases déjà connues.

Rectification.

Il s'est glissé dans les deux notes de M. L. Henry (*Bulletin de la Société Chimique*, Sept. 1872, p. 232) quelques erreurs que nous devons rectifier.

A la page 234, ligne 2, il faut lire : oxyde d'allyle, au lieu de : chlorure d'allyle.

Page 235, ligne 25, nous avons fait dire à l'auteur, d'après une erreur d'impression dans le mémoire original, que l'éther propargylique donne aisément de l'oxyde d'éthyl-allyle par l'action de la potasse alcoolique. Cette phrase, qui n'a pas de sens, doit être remplacée par la suivante : L'éther propargylique se forme aisément à l'aide du bromure de l'oxyde d'éthyl-allyle

$$(C^2H^5)(C^3H^5.Br^2)O,$$

par l'action de la potasse caustique.

Enfin, page 237, ligne 15, il faut lire : 53,18, au lieu de : 58,18.

CHIMIE ANIMALE.

De l'urine dans quelques maladies fébriles aiguës, par M. J. HŒPFFNER (1).

Pendant la *période fébrile*, il y a augmentation constante des matières organiques, et presque constamment augmentation absolue ou relative de l'urée ; aussi la somme des matières organiques servira bien plus que l'urée à la mesure exacte de la fièvre. Augmentation quelquefois considérable des matières dites extractives

(1) Thèse de la Faculté de médecine de Paris, 1872.

(37 gr. au lieu de 12) et de l'acide urique; diminution du chlorure de sodium et des matières inorganiques.

Dans la *période de défervescence*, la quantité d'urine augmente, et les sédiments disparaissent, la densité diminue; il en est de même de l'urée et surtout des matières extractives. Les matières inorganiques et surtout le chlorure de sodium augmentent.

Pendant la *convalescence*, la quantité d'urine augmente, l'urée reste stationnaire ou diminue; les matières extractives diminuent constamment; les matières inorganiques et surtout le chlorure de sodium rentrent dans l'état normal ou parfois augmentent.

L'auteur fait jouer un très-grand rôle aux matières extractives, à l'exemple de Schottin, Hoppe, Oppler, Chalvet. Les accidents ataxiques et adynamiques dans toutes les maladies seraient causés par leur accumulation dans le sang, reconnue surtout par leur absence dans les urines.

Du phosphate de chaux dans l'urine des phthisiques, par M. DE RENSI (1).

L'urine des phthisiques contient toujours une grande quantité de phosphate de chaux, qui provient d'une altération de nutrition. La quantité de ce sel est proportionnelle à l'amaigrissement des malades. Ces faits démontrent la nécessité de réparer cette perte par l'introduction de phosphate de chaux dans l'organisme à titre de médicament.

Du liquide articulaire dans le rhumatisme blennorrhagique, par MM. LABOULBÈNE et MÉHU (2).

Voici l'analyse du liquide retiré de l'articulation du genou :

Poids, 105 grammes.
Réaction alcaline.
Densité, 1,023 à 20°.
Résidu sec pour 1 kil............. 79gr,04,
dont matières minérales anhydres 8 ,60.
Sang en quantité notable, peu abondant.

Ce liquide ressemble entièrement à celui des arthrites traumatiques et diffère de ceux du rhumatisme articulaire ordinaire et des

(1) *Nuova Liguria medica*, 1872, n° 9.
(2) Académie de médecine, séance du 16 juillet 1872.



épanchements simples de synovie; car on trouve de la mucine dans ces deux derniers cas. Dans un épanchement synovial, M. Méhu a trouvé 46 gr. de cette substance par kilog. de liquide.

Action de la quinine sur les globules blancs, par M. KERNER (1)

Binz avait constaté que la quinine arrête les mouvements des globules blancs; mais Sturker avait nié ces résultats en disant que l'acide combiné à l'alcaloïde causait seul ce phénomène. Kerner reprit ces expériences en se servant de chlorure et de carbonate de quinine absolument neutre. Sous l'influence de ces sels, les globules blancs deviennent sombres et leurs mouvements sont subitement arrêtés.

L'action de la caséine, de la salicine, de l'atropine et de l'arséniate de potasse est, au contraire, presque nulle.

De la glycosurie éphémère des fièvres palustres, par M. Ed. BURDEL (2).

L'auteur a examiné les urines des fiévreux de la Sologne pendant l'année 1871. Voici ses résultats :

134	atteints	de fièvre quotidienne.........	29	glycosuriques.
122	»	» tierce..............	17	»
76	»	» quarte.............	11	»
40	»	cachexie palustre.........	32	»
11	»	fièvre pernicieuse.........	3	»

Cette glycosurie fugace, causée surtout par les troubles nerveux de l'intoxication paludéenne, est peu abondante. Elle n'a jamais dépassé 12 gr. de glucose par litre d'urine; le plus souvent il n'y en avait que de 6 à 4 gr. pour 1000.

Sur l'emploi de l'apomorphine comme vomitif (3).

L'*apomorphine* est un produit de transformation de la morphine et de la codéine; elle a été découverte en 1869 par MM. Matthiessen et Foster (4). Cette base, ainsi que l'avaient déjà reconnu ces savants, est un vomitif puissant. Pour l'homme, la dose est

(1) *Pflüger's Annalen*, 1872.
(2) *Union médicale*, 3 septembre 1872.
(3) *Pharmaceutische Centralhalle*, 1872, p. 93.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XII, p. 484.

de $0^{gr},003$ à $0^{gr},011$. Le résultat est le même est n'est pas accompagné d'actions secondaires, si la dose est plus forte. Les avantages de l'apomorphine sont de pouvoir être administrée en injection sous-cutanée et de n'exiger qu'une faible dose pour produire son effet. Jamais on n'a remarqué d'inflammation à l'endroit où l'injection sous-cutanée avait été faite. L'effet a lieu généralement après 4 minutes, au plus après 16 minutes, et ne laisse aucun malaise. L'apomorphine, à part son action vomitive, n'exerce sur l'estomac et les intestins aucune action fâcheuse, ce qui n'a pas toujours lieu avec les autres émétiques.

Emploi du tannin pour séparer la matière colorante du sang, par M. H. STRUVE (1).

Si, à une liqueur renfermant de l'hématine, on ajoute successivement de l'ammoniaque ou de la potasse, du tannin et finalement de l'acide acétique jusqu'à réaction acide, il se sépare rapidement un précipité foncé formé par un tannate d'hématine. On peut le recueillir sur un filtre, le laver et le sécher. Traité ensuite par le sel ammoniac et l'acide acétique, il fournit de beaux cristaux d'hémine.

20 centig. d'une urine additionnée de 0,023 °/₀ de sang suffisent pour produire la réaction ci-dessus. De très-petites quantités de précipité, séchées sur le porte-objet du microscope, donnent des cristaux d'hémine par l'action du sel ammoniac et de l'acide acétique, de préférence à froid.

Recherche de l'indican dans l'urine, par M. R. J. STOCKVIS (2).

On chauffe l'urine à 60-70° avec 2 part. d'acide nitrique ordinaire, puis on agite la liqueur avec de l'éther ou du chloroforme. Ces dissolvants se colorent en bleu et présentent alors les raies d'absorption de l'indigo, entre C et D. L'indigo pur se dissout dans le chloroforme avec une couleur bleu-violet, mais non dans l'éther. Si l'on traite de l'indigo brut par l'éther, on obtient par contre une solution foncée présentant les bandes d'absorption un peu plus vers D; le résidu de l'évaporation de la solution cède le rouge d'indigo à l'alcool et laisse un peu de bleu.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 29. — 1872, n° 1.
(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 112. — 1872, n° 1.

Pour rechercher l'indican dans l'urine, M. Hoppe-Seyler précipite l'urine successivement par l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb, puis par l'ammonique. On délaye le dernier précipité dans l'alcool, on le traite par l'hydrogène sulfuré et l'on obtient ainsi l'indican pur.

Si l'on a détruit l'indican par un acide, on fait bouillir avec un alcali et on examine la liqueur au spectroscope ; on voit alors apparaître entre D et E des raies d'un produit intermédiaire rouge qu'on obtient également en agitant avec l'air une solution alcaline d'indigo réduit qui prend alors une belle coloration pourpre.

Examen des urines chez les femmes en couches et les nouveau-nés, par M. H. QUINQUAND (1).

Pendant la grossesse, les femmes qui excrétaient de 24 à 26 gr. d'urée par jour, en rendent de 30 à 38 gr. Dans les 24 heures qui suivent l'accouchement normal, l'urée descend à 20 et 22 gr.

Le 2e et le 3e jour, augmentation sans dépasser la quantité normale, mais la température ne varie pas ; le 4e jour et les suivants, l'urée diminue, si la femme donne à teter ; elle augmente, si elle n'allaite pas. Le chlore suit absolument la même courbe que l'urée. La densité, diminuée le 1er jour, s'élève les jours suivants à 1022 et même 1025. La quantité d'urine est augmentée dans les premières 24 heures et peut atteindre 2360 gr.

Dans la fièvre traumatique qui suit souvent l'accouchement et qui survient le 2e ou le 3e jour, la quantité d'urée atteint de 29 à 36 gr., et le chlore de 10 à 14 gr. ; après 48 heures, bien que la fièvre continue, l'urée descend à 19 gr. et le chlore à 1 gr. La convalescence sera indiquée par une augmentation du chlore et de l'urée. Dans l'infection puerpérale, qui arrive le 3e jour après l'accouchement, l'urée et le chlore augmentent dans les deux ou trois premiers jours du mouvement fébrile, puis décroissent quelquefois d'une façon très-notable ; enfin une nouvelle phase d'augmentation coïncide avec le début de la convalescence et dure quatre à cinq jours. Il apparaît une augmentation passagère du chlore et de l'urée à l'époque des grands frissons survenant, soit au début, soit dans le cours de l'infection purulente.

Ces faits, établis par 280 analyses personnelles, sont en complet désaccord avec les idées adoptées jusqu'ici :

(1) Thèse de la Faculté de médecine de Paris, n° 211. — 1872.

1° Sur l'augmentation de l'urée pendant toute la durée de l'état fébrile;

2° Sur le rapport entre le chlore et l'urée dans la fièvre, à savoir : quand l'urée augmente, le chlore diminue, et inversement.

Chez le nouveau-né, le premier jour la quantité d'urine est de 14 gr., la densité 1003, l'urée 0gr,04. Tous ces chiffres, ainsi que celui du chlore, augmentent chaque jour d'une façon très-sensible.

Action combinée de la morphine et du chloroforme, par M. GUIBERT (1).

On peut, en utilisant l'action combinée du chloroforme et de la morphine, obtenir deux états bien distincts, qui ne sont que deux degrés d'action du chloroforme chez le sujet préalablement soumis à l'influence de la morphine : l'analgésie, l'anesthésie.

1° *Analgésie.* — Le sujet ayant subi une injection hypodermique de 1 à 2 centigr. de chlorhydrate de morphine, le premier effet des inhalations de chloroforme est de produire l'analgésie avec conservation de l'intelligence des sens et du mouvement volontaire. Cet état suffit dans la pratique des accouchements et des opérations de petite chirurgie pour émousser très-notablement la sensibilité à la douleur.

2° *Anesthésie.* — Quand on prolonge suffisamment et sans interruption les inhalations de chloroforme, on obtient le sommeil avec anesthésie et résolution des muscles; état précieux pour les grandes opérations.

Action de la brucine, de l'émétine et de la physostigmine sur l'organisme, et recherche de ses alcaloïdes, par M. PANDER (2).

La brucine, introduite dans l'estomac ou en injections sous-cutanées, se retrouve dans tous les organes, mais surtout dans le foie; elle est en grande partie éliminée par les reins. La putréfaction des organes est sans influence sur la brucine, même après plusieurs mois.

L'émétine se retrouve surtout dans l'estomac, dans le foie et

(1) *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 815. — 1872.

(2) *Beiträge zu dem gerichtlich chem. Nachweise des Brucins, Emetins und Phystostigmins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben.* Dorpat, 1871.

dans le sang. Elle est éliminée partiellement par les reins ; 48 heures après l'ingestion on en trouve encore des traces dans les urines. La putréfaction altère l'émétine.

Quant à la physostigmine, une fois qu'elle a pénétré dans le sang, elle s'en sépare rapidement ; une partie passe dans la salive, l'autre dans l'intestin par l'intermédiaire de la bile. Une portion est peut-être brûlée dans l'organisme. La putréfaction paraît détruire la physostigmine.

La réaction la plus sensible pour retrouver la brucine est celle de Dragendorff : $\frac{1}{50}$ de milligr. de brucine dissoute dans l'acide sulfurique donne une coloration rouge, qui passe à l'orange, puis au jaune, par l'addition d'une goutte d'acide azotique.

L'iodure double de bismuth et de potassium produit un précipité orange dans une solution de brucine au $\frac{1}{5000}$; l'iodure ioduré de potassium produit un précipité dans une solution au $\frac{1}{50000}$. La strychnine n'altère pas la réaction de la brucine par l'acide nitrique ; il en est de même de la caféine ; inversement la brucine masque la réaction du chlore sur la caféine.

Le meilleur réactif pour l'émétine est l'acide sulfurique renfermant de l'acide molybdique ; avec $\frac{1}{100}$ de milligr. d'émétine on obtient une coloration rouge passant bientôt au vert ; la coloration rouge est même encore sensible avec $\frac{1}{150}$ de milligr. Cette dernière dose donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration brun verdâtre. Une solution de $0^{mgr},04$ dans 1^{cc} d'eau est précipitée par l'iodure ioduré de potassium, l'acide picrique, l'acide phosphomolybdique.

Le meilleur réactif de la physostigmine est l'eau de brome, qui donne une coloration rouge-brun, sensible encore avec $\frac{1}{20}$ de milligr. d'alcaloïde. L'iodure double de bismuth et de potassium, ainsi que l'acide phosphomolybdique, précipitent la physostigmine au $\frac{1}{25000}$, l'iodomercurate de potassium au $\frac{1}{5000}$.

Dans les expériences de l'auteur, la physostigmine n'a contracté la pupille d'un chien qu'à la dose de $\frac{1}{100}$ de milligr. (et non $\frac{1}{2000}$, comme l'indiquent M. Vée et M. Leven).

CHIMIE APPLIQUÉE.

Sur l'emploi du verre soluble dans les constructions, par M. H. WAGNER (1).

Il existe quatre variétés de verres solubles : le silicate de potasse, le silicate de soude, le silicate mixte (à équivalents égaux de potasse et de soude) et le verre soluble pour fixatif (silicate de potasse saturé de silice et additionné d'un peu de silicate de soude). Quel que soit celui dont on fait usage, soit pour en recouvrir les murailles, soit pour en imprégner des briques, etc., on l'emploie au même degré de concentration. Pour une surface de muraille de 100 mètres carrés, il faut :

Pour la 1re couche	2 kil. de verre soluble à	33°	et	6	litres d'eau
» la 2e	»	2	»	33°	» 4	»
» la 3e	»	1,5	»	33°	» 3	»

Le point principal à atteindre est d'imprégner uniformément toute la surface et de lui communiquer une dureté égale. Pour atteindre ce but, il faut que le revêtement soit plutôt maigre que gras ; un mortier calcaire ne se laisse que difficilement pénétrer par le verre soluble, qui peut y occasionner des fissures. Il faut que ce mortier ait subi assez longtemps le contact de l'air pour que toute la chaux soit transformée en sous-carbonate ; dans le cas contraire, la chaux caustique décomposerait en partie le silicate alcalin. Le mieux est d'asperger la muraille avec le silicate sous forme de pluie, à l'aide d'une pomme d'arrosoir. Pour être sûr d'avoir une couche uniforme, il faut opérer sur un mortier au verre soluble, qu'on prépare de la manière suivante :

On tamise un mélange intime de 10 parties de sable très-sec, de 3 p. de chaux délitée à l'air et de 2 p. de craie ou de pierre à chaux en poudre ; le mélange tamisé est ensuite gâché à l'état d'une pâte plastique avec une lessive de silicate de soude à 33° étendue de 2 p. d'eau. Ce mortier est très-utile pour préserver de l'air et de l'humidité ; on peut en modifier les propriétés en changeant les proportions de craie et la concentration du silicate de soude. Après la dessiccation de ce mortier, qui exige quelques jours, il devient très-dur, et on peut procéder à la silicatisation et à la mise en couleur. La

(1) *Deutsche Industrie-Zeitung*, 1872, p. 285.

couleur à employer est traitée par l'eau de manière à former une pâte épaisse qu'on délaye dans la lessive de silicate, et pour cela le silicate mixte est préférable. Après vingt-quatre heures, on applique une seconde couche de ce silicate coloré, puis le silicate fixatif si l'on craint une efflorescence du carbonate de soude. Si l'on veut communiquer à la surface un certain éclat, comparable à celui des couleurs à l'huile, on le recouvre d'une dernière couche de silicate fixatif très-étendu.

Le choix des couleurs n'est pas indifférent; il y en a qui ont une telle affinité pour le silicate qu'elles se coagulent, pour ainsi dire, immédiatement; d'autres s'altèrent trop rapidement; c'est pour cela que les couleurs organiques ne peuvent en général pas être utilisées.

Nouveau procédé d'extraction des métaux précieux contenus dans les pyrites cuivreuses, par **M. Fréd. CLAUDET** (1).

Les pyrites cuivreuses d'Espagne et de Portugal contiennent une proportion tellement minime d'or et d'argent (0,0020 à 0,0028 % de pyrites brûlées), qu'on ne supposait pas qu'on pût les extraire avec avantage. Ces pyrites cuivreuses étaient, dans le principe, employées par les fondeurs de minerais de cuivre comme flux pour les minerais quartzeux; mais on perdait ainsi presque tout le fer contenu dans ces pyrites. Le procédé de l'auteur pour extraire les métaux précieux de ces pyrites repose sur l'insolubilité de l'iodure d'argent dans une solution de chlorure de sodium.

Le minerai broyé, tamisé et grillé à basse température avec du chlorure de sodium, est placé dans une cuve à double fond formant filtre où on le lave à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Ces eaux de lavage contiennent du sulfate de soude et du chlorure de cuivre, ainsi que le chlorure d'argent qui a dû se former. Quand il ne s'agit que de retirer le cuivre de ces eaux, on le précipite par le fer; il entraîne alors la petite quantité d'argent.

Les trois premiers lavages entraînent les 95 centièmes de l'argent dissous; on laisse déposer les eaux dans une citerne en bois, puis on soutire le liquide clair et on y ajoute de l'iodure de potassium. On agite et on laisse reposer pendant quarante-huit heures. Les eaux clarifiées (qui contiennent encore 5 gr. d'argent par mètre cube) sont traitées ensuite pour cuivre. Le dépôt, provenant de plusieurs opérations, est lavé à l'acide chlorhydrique faible, puis traité par

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 580.

du zinc métallique. Il se forme ainsi de l'argent et de l'iodure de zinc, qu'on peut substituer à l'iodure de potassium dans les opérations suivantes. Le dépôt d'argent métallique renferme beaucoup de plomb, à l'état métallique et à l'état de sulfate, ainsi que d'autres produits. Voici l'analyse d'un échantillon de ce dépôt :

Argent	5,95
Or	0,06
Plomb	62,28
Cuivre	0,60
Oxyde de zinc	15,46
Oxyde de fer	1,50
Chaux	1,10
Acide sulfurique	7,68
Résidu insoluble	1,75
Oxygène et perte	3,62
	100,00

Il est facile de séparer de ce produit les métaux précieux par les procédés ordinaires.

Ce procédé appliqué à Widnes, près Liverpool, dans une usine créée par l'auteur, a fourni, en 1871, 333kgr,242 d'argent et 3kgr,172 d'or, en opérant sur 16 300 tonnes de minerai brûlé ; cette quantité représente environ 20 gr. de métaux précieux par tonne. Cette exploitation a produit ainsi 80 800 francs, déduction faite des frais d'affinage.

La dépense spéciale à l'opération s'est élevée à 10 400 francs, dans lesquels sont compris 137 kilogr. d'iode. L'emploi direct des lessives de cendres de varech diminuera considérablement la dépense de l'iode.

Production générale de la fonte (1).

Voici la production totale de la fonte, en 1871, exprimée en tonnes de 100 kil. :

	Tonnes.		Tonnes.
Grande-Bretagne	6,500,000	Report	12,358,000
États-Unis	1,912,000	Suède et Norvége	280,000
France	1,350,000	Russie	330,000
Zollverein	1,250,000	Italie	75,000
Belgique	896,000	Espagne	72,000
Autriche	450,000	Autres pays	200,000
A reporter	12,358,000	Total	13,315,000

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 622.

Production des métaux précieux en Amérique (1).

Voici la valeur totale des métaux précieux extraits en Amérique pendant lés années 1869 et 1870 :

	1869		1870	
Colorado......	22,500,000	dollars	25,000,000	dollars
Montana......	9,000,000	»	9,100,000	»
Idaho	7,000,000	»	6,000,000	»
Utah.........			1,300,000	»
Arizona	1,000,000	»	800,000	»
Orégon et Washington.....	3,000,000	»	3,000,000	»
Colorado..... } Wyoming.... }	4,000,000	»	3,600,000	»
			100,000	»
Nevada.......	14,000,000	»	16,000,000	»
New Mexico...	500,000	»	500,000	»
Contrées div..	500,000	»	500,000	»

Résultats produits par l'insolation sur diverses espèces de verres, par **M. Th. GAFFIELD** (2).

1° *Verres contenant une faible proportion de manganèse.* — Si le verre a une nuance verdâtre ou jaunâtre (vu par la tranche), les rayons solaires lui impriment d'abord une nuance d'où le bleu tend à disparaître ; après une plus longue exposition, le jaune domine de plus en plus, puis la teinte devient jaune-brun, pelure d'oignon et enfin violette. Si alors on chauffe le verre au rouge-brun dans un moufle, il reprend sa couleur primitive, à laquelle la lumière imprime de nouveau les mêmes changements.

2° Un beau verre blanc, exempt de manganèse, prend assez rapidement au soleil une légère nuance jaune. Après plusieurs mois ou plusieurs années, cette nuance a pris un peu plus d'intensité. Aucune glace blanche n'a fait exception.

3° Les verres contenant de l'oxyde de plomb, ne serait-ce que 5 °/₀, n'éprouvent pas de changement après plusieurs années d'exposition.

4° Les verres à vitre qui ont sur leur tranche une légère teinte azurée (dépourvue de jaune) ne paraissent pas non plus influencés

(1) *Chemisches Centralblatt*, t. III, p. 622.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 619.

par leur exposition au soleil; dans quelques cas seulement la teinte azurée est devenue plus bleue.

5° On fabrique pour les peintres-verriers des verres colorés par l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse, d'une teinte un peu claire; leur teinte varie d'un jaune brun sombre à un brun plus violacé et au violet clair. L'exposition de ces verres au soleil augmente de plus en plus l'action du manganèse, c'est-à-dire donne plus d'intensité à la nuance violette.

M. Chevreul fait suivre cette communication d'observations relatives aux déterminations de couleur, conformément aux cercles chromatiques. Il fait ressortir l'influence du manganèse sur les phénomènes cités, et rappelle que, d'après M. Bontemps, ceux-ci cessent de se manifester lorsque ces verres contiennent au moins 0,5 de protoxyde de plomb.

Préparation du ferricyanure de potassium, par M. Ferd. REIEN (1).

L'auteur modifie le procédé de Walter de la manière suivante. On ajoute à une solution froide de cyanure jaune une quantité d'acide chlorhydrique brut suffisante pour que son chlore puisse enlever 1 atome de potassium à 2 molécules de sel. On y ajoute ensuite une solution de chlorure de chaux jusqu'à ce que le chlorure ferrique n'accuse plus la présence de cyanure jaune inaltéré. Si l'on a eu soin de déterminer d'avance le titre du chlorure de chaux, on peut ajouter celui-ci en une fois, après avoir calculé la quantité qu'il en faut. Un léger excès d'acide chlorhydrique est utile, parce qu'il ne peut pas rester de chlorure de chaux non décomposé. Lorsque l'oxydation est terminée, on neutralise par de la craie et l'on évapore à cristallisation. La première cristallisation est du cyanure rouge très-pur; les suivantes renferment un peu de chlorure, et il faut les faire recristalliser. Les avantages de cette méthode sont de permettre d'opérer à froid; de n'opérer qu'une filtration et de n'avoir pas de précipité à laver; enfin de permettre la cristallisation de presque tout le cyanure rouge formé; le peu qui reste dans les eaux mères peut être utilisé en le précipitant par du vitriol vert.

(1) *Polytechnisches Centralblatt*, t. XXVII, p. 261.

Sur l'analyse des blés et des farines, par M. W. PILLITZ (1).

Après un examen des différentes méthodes proposées, l'auteur expose les principes de celle qu'il a suivie.

Lorsqu'on chauffe sous pression de l'amidon ou du grain finement moulu avec de l'eau légèrement acidulée, tout l'amidon se transforme en sucre, et il ne reste que la matière cellulosique, qui est à peine attaquée, comme l'auteur l'a directement établi.

La présence du sucre dans les graines de céréales a été niée par divers auteurs; cependant lorsqu'on agite pendant quelques minutes de la farine (de froment ou de seigle) avec de l'eau, le liquide filtré réduit la liqueur de Fehling et la solution alcaline de cyanure de mercure; l'auteur n'a donc pas hésité à envisager le corps dissous comme du sucre et à l'introduire comme tel dans ses analyses.

L'auteur a examiné l'action de l'eau acidulée, sous pression, sur les autres principes de la farine. Lorsqu'on traite ainsi l'albumine coagulée ou le gluten, une grande partie se dissout. Le liquide filtré donne par l'acide azotique étendu un précipité soluble dans un excès d'acide; le sublimé corrosif donne un précipité volumineux blanc. L'ébullition ne coagule pas la solution.

La dextrine se transforme par la même réaction en sucre; la cellulose seulement en très-petite quantité. Il suit de là, ainsi que de la présence directe du sucre, que la quantité d'amidon, indiquée par la quantité de sucre formée, est toujours trop grande et nécessite une correction. Pour cela il faut commencer par épuiser la farine par de l'eau froide avant de la chauffer sous pression avec de l'eau acidulée. Voici maintenant la marche de l'analyse :

On dose l'*eau* par dessiccation à 100°; les *matières protéiques* par le dosage de l'azote d'après la méthode de M. Pelouze, puis multipliant par 15,5 le chiffre de l'azote. La *matière grasse* se dose par la méthode de M. Wagner. Pour doser l'amidon, la farine (8 à 10 gr.) est introduite dans un cylindre approprié, de 500^{cc}, surmonté d'un tube de 2^{m},5 environ; le tout étant rempli d'eau, celle-ci s'écoule, et l'on peut en recueillir environ 1 litre après quatorze heures. On sèche dans le vide la galette de farine ainsi épuisée, on la pulvérise et on en fait digérer un poids déterminé avec de l'eau additionnée de 3 à 3,5 millièmes d'acide sulfurique étendu (de 1,160 de densité) à 140-145° pendant huit heures. Après

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 46.

refroidissement, on recueille la *cellulose* sur un filtre taré et on titre la solution par la liqueur de Fehling. Pour le *sucre*, on le dose directement dans l'eau de lavage. Quant à la dextrine, on en détermine la proportion en chauffant directement la farine avec de l'eau acidulée ; on obtient ainsi une quantité de sucre qui représente celui existant dans la farine, celui résultant de l'amidon et celui résultant de la dextrine. Une soustraction indique la proportion de cette dernière.

La *cellulose* recueillie sur le filtre doit être lavée à l'eau, puis à l'alcool jusqu'à ce que le liquide filtré soit clair, enfin à l'éther ; on sèche à 100° et on pèse dans un tube fermé.

Pour doser le *sucre*, on évapore presque à sec l'extrait aqueux, on redissout dans l'eau et on titre la liqueur filtrée par le tartrate cupro-potassique. Une autre portion de l'extrait aqueux sert à doser les matières albumineuses, dissoutes, par évaporation à sec, dosage de l'azote et multiplication du poids de l'azote par 15,5. Les cendres sont connues par incinération. La différence indique les produits extractifs.

Voici les résultats qu'a obtenus l'auteur en analysant par ce procédé un certain nombre de farines :

	EAU.	AMIDON.	CENDRES INSOLUBLES.	GRAISSE.	CELLULOSE.	ALBUMINATES INSOLUBLES.	DEXTRINE.	SUCRE.	ALBUMINATES SOLUBLES.	CENDRES SOLUBLES.	MATIÈRES EXTRACTIVES.
Froment	12,75	64,58	1,00	1,61	2,71	9,65	1,53	1,39	0,29	0,71	3,59
— Prince-Albert	12,44	64,36	0,60	1,75	2,65	9,53	1,99	1,36	0,33	0,91	3,94
— (Broviks-reed)	12,27	61,27	0,53	1,56	4,16	11,29	4,60	0,93	0,84	1,42	0,71
— blanc de Flandre	12,28	62,22	0,10	2,28	4,30	9,48	4,02	0,53	1,66	1,38	1,64
— rhénan, de Clèves	12,35	63,10	0,20	1,78	3,86	9,56	1,62	0,51	1,38	1,44	3,27
Seigle	13,85	56,41	0,22	2,17	3,93	9,11	4,97	1,87	3,33	1,23	3,01
Orge	13,88	54,07	1,07	2,66	7,76	12,43	1,70	2,43	1,77	1,26	1,50
Avoine	13,61	45,78	2,33	4,20	16,21	10,36	1,25	0,32	2,30	1,23	1,42
Maïs	13,89	62,69	0,33	4,36	4,19	8,63	0,76	1,38	1,87	1,15	1,43
Riz	12,51	74,88	0,39	0,78	0,76	8,78	1,11	traces	0,41	0,45	0,11
Millet	12,90	60,22	0,56	4,17	3,73	14,11	1,12	0,45	1,18	1,03	0,45
Sarrasin	12,72	67,82	0,54	2,53	1,79	6,47	—	—	4,08	0,96	3,20
Épeautre	12,82	61,61	0,65	2,96	2,27	9,47	1,32	0,92	2,43	1,30	3,68

Action de la lumière sur le pétrole, par M. GROTOVSKI (1).

Comme l'essence de térébenthine, le pétrole absorbe sous l'influence de l'air et de la lumière une certaine quantité d'oxygène donnant alors les réactions de l'ozone. Le pétrole ozoné est jaune

(1) *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 187.

et possède une odeur profondément modifiée ; il brûle mal et altère les bouchons de liége. La couleur du verre dans lequel on conserve le pétrole n'est pas sans influence sur cette absorption d'oxygène ; le verre incolore est celui qui la favorise le plus. Il faut donc conserver ces vases à l'abri des rayons solaires. Les vases de métal sont préférables.

Ordonnance rendue en Angleterre, concernant l'altération des cours d'eau (1).

Les liquides reconnus susceptibles d'altérer les cours d'eau sont classés comme suit :

1° Celui qui contient, en suspension, plus de trois parties en poids de matière minérale sèche, ou une partie en poids de matière organique sèche dans 100 000 parties en poids du liquide ;

2° Celui qui contient, en solution, plus de deux parties en poids de carbone organique, ou 0,3 en poids d'azote organique dans 100 000 parties en poids du liquide ;

3° Celui qui affecte une couleur distincte à la lumière du jour, lorsqu'on en met une couche de 1 pouce (0^{m},025) dans une assiette blanche, en porcelaine ou en faïence ;

4° Celui qui contient en solution, dans 100 000 parties en poids, plus de deux parties en poids de quelque métal, à l'exception du calcium, du magnésium, du potassium et du sodium ;

5° Celui qui, dans 100 000 parties en poids, contient, soit en solution ou en suspension, en combinaison chimique ou tout autrement, plus de 0,05 en poids d'arsenic métallique ;

6° Celui qui, après être rendu acide par addition d'acide sulfurique, renferme dans 100 000 parties en poids plus d'une partie en poids de chlore libre ;

7° Celui qui contient, dans 100 000 parties en poids, plus d'une partie en poids de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré ou d'un sulfure quelconque soluble ;

8° Celui qui accuse une acidité plus grande que celle qui est produite en ajoutant deux parties en poids d'acide muriatique à 1000 parties en poids d'eau distillée ;

9° Celui enfin qui accuse une alcalinité plus grande que celle qu'on obtient en ajoutant une partie en poids de soude caustique sèche à 1000 parties en poids d'eau distillée.

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, n° 236. — Août 1872.

Revue des brevets français.

93023. — *Procédé d'ensimage soluble ayant pour but de supprimer l'opération du dégraissage des draps et des fils.* Huet, 28 octobre 1871.

On remplace l'ensimage ordinaire (huiles d'olives, arachides, etc.) par un ensimage soluble composé de 70 parties de glycérine, de 4 p. de savon, de 24 p. d'eau et de 2 p. d'un sel de mercure ou de tout autre antiseptique, pour empêcher la fermentation du mélange.

Cet ensimage soluble a l'avantage de supprimer l'opération du dégraissage.

93032. — *Eau servant à nettoyer l'or et le cuivre et le cuivre doré.* Meunier, 30 octobre 1871.

Pour 1 litre d'eau, employer :

1° Deux citrons presque secs, les couper en morceaux, les laisser infuser pendant trois jours dans 80 centilitres de vin blanc, puis décanter la solution;

2° 10 grammes de perchlorure de fer;

3° 10 » de tripoli;

4° 5 » d'écorce d'orange ou de citron râpée;

5° 20 » de sucre caramélisé.

93168. — *Poudre inexplosible dite* pudrolithe, *à l'usage des mineurs.* Oller, 31 octobre 1871.

On pulvérise séparément, puis on mélange intimement à l'aide d'appareils spéciaux les corps suivants :

Nitrate de potasse	66	%
Chlorate de potasse	2 1/2	»
Fleur de soufre	20	»
Charbon de bois en poudre	3 1/2	»
Noir animal	2	»
Sciure de bois	6	»

Le produit obtenu est verdâtre.

93144. — *Décoloration du blanc de zinc pendant sa fabrication.* Aubé, 3 novembre 1871.

La coloration jaune que possédaient certains oxydes de zinc a été attribuée pendant longtemps à l'oxyde de cadmium; à la suite de recherches, l'auteur a pu constater que cette coloration était due en

grande partie du plomb entraîné lors de la sublimation du zinc, et que la coloration jaune provenait de l'oxyde de plomb qui se formait en même temps que l'oxyde de zinc. Pour retenir le plomb, il suffit d'ajouter dans la cornue un sulfure, le monosulfure de calcium par exemple, dans la proportion de 1 partie de sulfure pour 100 parties du minerai employé.

93155. — *Procédés de dissolution, dans les corps gras, des métaux et alcaloïdes à l'aide des benzoates.* Godin, 3 novembre 1871.

Les huiles et les corps gras sont employés à l'état naturel, ou d'autres fois servent d'excipients à diverses substances, des poudres résineuses, des poudres d'origine métallique ou de substances organiques, etc. On arrive à un très-bon résultat, suivant l'inventeur, en employant les benzoates. Il cite quelques solubilités dans les huiles de divers benzoates, entre autres :

Benzoate	de cuivre	2 °/₀
»	de fer	4 »
»	de mercure	6 »

Les benzoates de morphine et de strychnine se dissolvent également très-facilement. Cette incorporation est facilitée en chauffant de 80 à 100°, au bain-marie, les corps gras et les benzoates, et en ayant soin d'agiter jusqu'à complète dissolution.

Les benzoates métalliques s'obtiennent par double décomposition, en employant un benzoate soluble dans l'eau et un sel métallique. Le précipité est séché à l'étuve, réduit en poudre, puis incorporé avec l'huile ou les corps gras.

93049. — *Procédé de fabrication du prussiate de potasse.* Deiss, 4 novembre 1871.

On dissout le carbonate de potasse dans la plus petite quantité d'eau possible, on ajoute 20 °/₀ de charbon en poudre et l'on évapore à sec. Le mélange intime de carbonate de potasse et de charbon rencontre à l'état fondu un mélange d'azote et d'oxyde de carbone (de l'air privé d'oxygène par du charbon en ignition), et se transforme en cyanure de potassium. Ce dernier est converti par les moyens connus en ferrocyanure de potassium.

Le brevet décrit d'une manière très-détaillée l'appareil dont on se sert pour la fabrication, et qui permet d'opérer presque d'une façon continue.

93173. — *Perfectionnements dans le traitement des eaux vannes,*

des urines et autres liqueurs ammoniacales. VASSARD, 4 novembre 1871.

Les urines, les eaux vannes, les liqueurs ammoniacales sont soumises à deux traitements successifs ou à l'action de deux mélanges que l'on introduit séparément ou consécutivement dans les matières à traiter.

Le premier de ces mélanges est constitué de :

Oxyde de baryum ou sulfure de baryum.........	20 parties.
Biphosphate de chaux ou superphosphate de chaux.	120 »

Le second mélange, de :

Chlorure de magnésium ou sulfate de magnésie..	100 parties.
Aluminate ou silicate de soude..................	50 »

93191. — *Perfectionnements dans le traitement du caoutchouc et autres matières semblables*. MACINTOSH et BOGGETT, 7 novembre 1871.

Ce procédé consiste : 1° à traiter, étendre ou déployer le caoutchouc de manière à le convertir en pellicules minces ; 2° à produire des matelas d'air en caoutchouc, en absorbant ou refoulant l'air d'un réservoir ou compartiment sur l'embouchure duquel une feuille de caoutchouc a été placée et fixée de manière que l'air du réservoir étendra ou élargira la feuille de caoutchouc au degré acquis.

93231. — *Modifications et perfectionnements au récipient Florentin pour extraire et séparer d'une manière continue les liquides légers et lourds provenant de la distillation*. PIVER, 8 novembre 1871.

Les perfectionnements apportés aux nouveaux essenciers sont basés sur le système du récipient Florentin; l'ensemble des dispositions de ces appareils n'en diffère que par les avantages qu'ils procurent. Les dispositions spéciales adoptées dans ces nouveaux essenciers, et que nous ne pouvons reproduire ici, permettent de séparer et d'extraire d'une manière continue, lors de la distillation des liquides, les produits légers, moyens et lourds; de les soutirer et de les conduire directement dans des récipients distincts.

93053. — *Mode d'emploi de la chaux dans le traitement des jus pour la fabrication du sucre*. DERVAUX-IBLED, 13 novembre 1871.

L'inventeur, dans le traitement des jus sucrés, se sert de l'hydrate de chaux en poudre bien fine, à la place du lait de chaux employé

jusqu'à présent. Il diminue ainsi la quantité de liquide à évaporer, et par conséquent, en dehors de l'économie de combustible, il diminue la proportion de sucre incristallisable formé.

93051. — *Colle végétale à la fécule.* DELATTRE père et fils, 15 novembre 1871.

On remplace la gélatine employée ordinairement pour l'encollage des fils en laine peignée ou cardée, par la fécule de pomme de terre ou ses dérivés (dextrine, etc.). Cette colle offre l'avantage d'être meilleur marché que la gélatine et de ne pas rendre les fils cassants.

Revue des brevets anglais.

2.—*Traitement des lessives et des eaux de blanchissage.* T. J. SMITH, 1er janvier 1872.

Les matières résineuses, gommeuses et ulmiques sont séparées et précipitées des lessives alcalines et des eaux de blanchissage par un courant d'acide carbonique, en présence de sulfure de sodium, de baryum ou de calcium, avec ou sans addition d'hydrate de chaux ou d'oxyde de fer.

12. — *Appareil pour enlever le poil ou la fourrure des peaux.* J. L. DE MONTOISON, 2 janvier 1872.

Les peaux sont d'abord mouillées, puis le côté intérieur est traité par un mélange de craie et d'acide sulfurique; après ce traitement le poil se détache facilement. L'inventeur applique alors, au moyen d'une machine spéciale, ces poils sur des tissus revêtus d'un mélange adhérent; lorsque le tout est sec, il passe les tissus sous une tondeuse.

13. — *Tannage.* J. L. DE MONTOISON, 2 janvier 1872.

L'invention consiste dans une disposition particulière de fosses superposées, communiquant entre elles et munies d'agitateurs mus mécaniquement. Les peaux et les liqueurs peuvent être ainsi constamment remuées. Aux matières employées généralement pour le tannage, l'inventeur ajoute l'eau bouillante et l'acide sulfurique. Ce premier traitement se fait dans la fosse supérieure, de là le mélange passe aux autres fosses, en devenant de plus en plus faible. La durée du contact varie suivant les peaux et les résultats à obtenir.

38. — *Purification du gaz de la houille*. H. Y. D. SCOTT, 4 janvier 1872.

Le gaz à purifier est dirigé sur de la chaux vive chauffée au rouge; le soufre et les composés sulfurés sont, suivant l'inventeur, complétement absorbés.

64. — *Fabrication du soufre*. J. A. COFFEY, 8 janvier 1872.

L'inventeur applique la chaleur produite par la combustion des huiles lourdes de gaz, de pétroles ou de paraffine, à la distillation dans un appareil spécial des matières brutes contenant du soufre.

80. — *Déchargement et coulage des métaux fondus*. J. H. JOHNSON, 10 janvier 1872.

Les moules sont mis directement en communication avec les fours ou les creusets au moyen d'un tube; il suffit alors de faire le vide dans les moules pour que le métal fondu s'écoule. Ce procédé évite aussi le contact de l'air et par suite la production des oxydes.

103. — *Traitement et utilisation des goudrons acides du gaz*. J. H. JOHNSON, 12 janvier 1872.

L'acide sulfurique libre contenu dans les goudrons du gaz est enlevé au moyen de la soude ou de l'ammoniaque; on arrive économiquement à ce résultat en ajoutant aux goudrons une solution de chlorure de sodium ou d'ammonium; les sulfates formés sont séparés et l'acide chlorhydrique produit est condensé.

136. — *Fourneaux à puddler*. R. HOWSON et J. J. THOMAS, 17 janvier 1872.

L'invention est relative aux fours à puddler tournants sur des tourillons et à des dispositions spéciales pour empêcher la rentrée de l'air par les joints situés entre le four tournant et les deux tuyaux de la cheminée.

140. — *Raffinage des corps gras, huiles*, etc. C. MORFITT, 17 janvier 1872.

Les huiles grasses brutes ou âcres sont purifiées par traitements fractionnés avec de la chaux ou de la soude de manière à séparer les matières colorantes et visqueuses, puis à diviser la partie oléagineuse ainsi raffinée dans des produits acides et neutres.

145. — *Acide sulfurique*. A. MC. DOUGALL, 17 janvier 1872.

Le gaz acide sulfureux, au sortir des fours ou des brûleurs, est

forcé de passer à travers des solutions aqueuses. Ce résultat peut facilement être atteint au moyen de pompes ou de ventilateurs.

182. — *Fer de puddlage.* A. SMITH, 19 janvier 1872.

Cette invention peut se rapporter à la classe d'appareils à puddler dans lesquels la fonte fondue est décarburée dans un cylindre ou four rotatoire.

L'inventeur dispose deux cylindres à puddler sur une même ligne et bout à bout. Le fourneau devant fournir la chaleur et les gaz combustibles est situé à l'extrémité opposée de la cheminée; les cylindres étant placés entre le fourneau et la cheminée, les gaz sont ainsi forcés de passer successivement à travers les cylindres à puddler.

210. — *Application des gaz et vapeurs ou fumées provenant de la combustion des menus de pyrites.* W. BRADBURN, 23 janvier 1872.

Les gaz provenant de la combustion des pyrites sont dirigés à travers des tours ou des chambres contenant des matières phosphatiques, de manière à préparer des superphosphates ou de l'acide phosphorique.

222. — *Fer et acier.* T. G. HINDE, 24 janvier 1872.

Ce procédé consiste à décarburer le fer fondu pour le convertir en fer malléable ou en acier. A cet effet, le fer fondu est d'abord réduit en petits fragments ou mieux en grains, puis il est mélangé avec des oxydes de fer ou d'autres corps oxydants; le mélange est alors porté dans un fourneau à réverbère à un point voisin de la fusion, dans une atmosphère oxydante. Lorsque la décarburation est suffisante, on fait tomber la masse dans un four placé au-dessous et dans lequel la température est beaucoup plus élevée; on obtient ainsi, suivant la décarburation, du fer malléable ou de l'acier.

245. — *Gaz pour éclairage et chauffage.* H. A. BONNEVILLE, 25 janvier 1872.

Le goudron de gaz liquide renfermant encore une certaine quantité de gaz dissous est dirigé dans une cornue d'une disposition spéciale renfermant du coke et chauffée au rouge.

272. — *Conservation des aliments.* W. G. WALKER, 29 janvier 1872.

L'appareil réfrigérent devant produire le froid est placé dans des compartiments renfermant les substances à conserver, la machine

fonctionnant d'une façon continue évite les déperditions de froid qui se produisent dans les dispositions adoptées jusqu'ici où le froid est produit à l'extérieur des compartiments contenant les substances alimentaires à conserver.

279. — *Ciment gypseux*. W. R. Lake, 30 janvier 1872.

L'inventeur réduit le sulfate de chaux anhydre naturel en poudre au moyen d'un mécanisme quelconque, puis il mêle cette dernière avec 73,5 °/₀ de chaux en poudre ou de craie également pulvérisée. Le mélange obtenu est chauffé dans un fourneau à puddler jusqu'à complète fusion; on le coule au moyen de ringards par des ouvertures latérales et on le laisse refroidir. La température exigée pour la fonte du mélange est de 2000° centigr. environ. Le four Siemens pour puddler le fer convient parfaitement pour cette opération.

313. — *Séparation de l'or et de l'argent du plomb*. J. H. Johnson, 31 janvier 1872.

Les plombs argentifères ou aurifères sont traités par le zinc, le magnésium ou l'aluminium, ou par un alliage de ces deux derniers métaux avec le zinc, puis finalement par le mercure. Les scories argentifères ou aurifères donnent également par ce traitement de bons résultats. L'inventeur signale les avantages de son procédé qui permettent de régénérer le zinc et le mercure, sans toutefois donner la description des procédés qu'il emploie.

325. — *Fabrication de fer et d'acier*. J. H. Johnson, 1er février 1872.

Cette invention consiste dans l'emploi, pour la production du fer et de l'acier, d'un silicate de fer magnétique qu'on trouve dans le comté d'York, la Pensylvanie, à Heidelberg, etc., etc. Ce silicate est même quelquefois employé comme minerai; il est connu sous le nom de *codorous*.

329. — *Conservation du houblon*. W. R. Lake, 1er février 1872.

Cette invention consiste à mettre le houblon en poudre, puis à enfermer cette poudre dans des emballages imperméables à l'air.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la combustion lente, par **M. P. J. VAN KERCKHOFF** (1).

L'auteur s'est proposé d'examiner les points suivants : 1° Quel degré d'influence exerce la durée du contact d'un gaz combustible et d'oxygène en présence de matières chimiquement passives;

2° Si cette durée varie avec la nature de ces dernières;

3° Si, pour des mélanges gazeux différents, la combustion lente exige une température différente;

4° Si l'acide carbonique, qui doit prendre naissance en cas d'oxydation, se dégage à l'état de gaz libre ou bien reste condensé dans la matière poreuse;

L'auteur s'est attaché à choisir une matière solide qui, encore peu ou point étudiée, peut être employée à l'état de pureté sans donner lieu au phénomène de transport de l'oxygène. Les matières qu'il a employées sont l'asbeste platiné convenablement recuit, la pierre ponce purifiée par l'acide chlorhydrique et la terre de pipe purifiée de même. L'asbeste platiné, seul, produit à la température ordinaire l'oxydation de l'oxyde de carbone, mais non celle du gaz de l'éclairage.

Voici maintenant les conclusions auxquelles est arrivé l'auteur :

1° A la température ordinaire, une action de courte durée exercée par la pierre ponce ou la terre de pipe est incapable de déterminer une oxydation appréciable de l'oxyde de carbone ou du gaz de l'éclairage par l'oxygène pur;

(1) *Archives Néerlandaises*, t. VII, p. 230.

2° Un contact de peu de durée ne produit pas non plus d'oxydation sensible à la température de 80-90°;

3° La combustion, insensible pour une courte durée, devient très-appréciable lorsque l'action se continue pendant longtemps. Il n'est pas invraisemblable que si les expériences étaient prolongées beaucoup plus longtemps, on pourrait constater une oxydation aux basses températures, ce qui n'a pas lieu en seize jours;

4° L'oxydation exige un temps d'autant plus long que la température est plus basse;

5° La pierre ponce devient active, pour l'oxyde de carbone, à une température moins élevée que la terre de pipe;

6° Pour le gaz d'éclairage, on observe un rapport inverse, la terre de pipe manifestant déjà de l'action à une température où la pierre ponce ne donne encore lieu à aucune oxydation;

7° L'acide carbonique formé n'apparaît pas toujours à l'état de gaz libre; il peut rester en entier dans les pores de la matière solide lorsque les gaz sont en quantité restreinte;

8° La terre de pipe retient plus facilement l'acide carbonique que la pierre ponce et ne l'abandonne qu'à une température plus élevée.

Sur l'action du borax dans les phénomènes de fermentation, par M. BÉCHAMP (1).

D'après les expériences de l'auteur, l'acide borique pur n'empêche pas l'interversion du sucre de canne. Cet acide n'est donc pas la cause de l'influence du borax. L'auteur s'est assuré que le bicarbonate de soude retarde l'interversion bien plus que le bicarbonate de potasse. C'est donc de l'action du bicarbonate de soude que celle du borax se rapproche le plus.

Sur l'influence que la température exerce sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et des tartrates, par M. F. W. KRECKE (2).

Voici les conclusions de l'auteur :

1° L'anomalie que, dans les solutions concentrées d'acide tartrique, les rayons verts sont déviés plus que les rayons rouges, disparaît à une température plus élevée;

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 327.
(2) *Archives Néerlandaises*, t. VII, p. 97

2° Les tartrates examinés suivent les lois de Biot;

3° Pour comparer le pouvoir rotatoire des tartrates avec celui de l'acide tartrique libre, l'auteur a calculé le pouvoir rotatoire de ces sels :

		Poids molèc = *m*.	RAIES DU SPECTRE.				
			C	D	E	*b*	F
Tartrate de potasse		235	51°,43	62°,66	77°,61	81°,78	94°,32
— de soude		230	48 ,49	59 ,31	73 ,47	75 ,84	89 ,27
— d'ammoniaque		194	57 ,18	68 ,28	79 ,21	83 ,24	98 ,91
— de potasse et de soude	0°	282	51 ,49	60 ,03	73 ,21	76 ,83	89 ,03
	25	»	52 ,23	61 ,73	74 ,55	78 ,02	90 ,45
	50	»	53 ,76	64 ,38	77 ,13	79 ,59	91 ,62
	75	»	54 ,69	66 ,31	78 ,15	80 ,64	93 ,00
	100	»	55 ,72	67 ,66	79 ,63	81 ,72	94 ,05
Émétique	0	341	407 ,4	503 ,8	626 ,4	655 ,8	767 ,4
	25	»	381 ,3	472 ,3	616 ,2	639 ,0	745 ,6
	50	»	367 ,9	457 ,1	597 ,3	623 ,4	722 ,6
	75	»	363 ,1	448 ,7	581 ,5	601 ,8	707 ,6
	100	»	358 ,1	444 ,4	562 ,6	585 ,9	702 ,1

Ce tableau montre que le pouvoir rotatoire moléculaire est à peu près le même pour tous les tartrates normaux des alcalis. Pour le comparer à celui de l'acide tartrique libre, il faut choisir celui-ci dans un état où il suive la 4e loi de Biot, c'est-à-dire dans un état très-dilué. En opérant ainsi, on trouve que le pouvoir rotatoire moléculaire des tartrates est triple de celui de l'acide tartrique. Ces tartrates suivent donc la loi des rapports simples. Dans l'émétique, ce rapport n'est pas aussi simple;

4° Dans tous les tartrates examinés, le produit $[\rho]\lambda^2$ a un maximum pour les rayons jaunes ou verts du spectre, ce qui rappelle la propriété de l'acide concentré de faire tourner ces rayons plus que les rouges ou les violets.

Recherches sur les propriétés antifermentescibles et l'action physiologique du silicate de soude, par **MM. A. RABUTEAU et F. PAPILLON** (1).

Action sur les fermentations. — La fermentation du moût de raisin est complétement arrêtée par la présence de 1 à 2 °/₀ de silicate de soude.

La fermentation de l'urine additionnée de 1 °/₀ de silicate de

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 755.

soude est à peine sensible après plusieurs jours. Par l'addition de 2 gr. de silicate à 100 gr. d'urine, celle-ci ne présente pas trace d'altération après quinze jours.

Le lait, additionné d'un quart de son volume d'une solution de silicate au vingt-cinquième, ne subit de même aucune fermentation.

Le silicate de soude empêche également la fermentation amygdalique.

En somme, le silicate de soude, à certaine dose, comme le borax, empêche toute manifestation des agents divers de la fermentation et de la putridité. Son action est plus énergique que celle du borax, ce qui est conforme à la loi énoncée par M. Rabuteau, que les corps sont d'autant plus actifs que leur poids atomique est plus élevé.

Action physiologique. — L'injection de 1 à 2 gr. de borax, dissous dans 40 gr. d'eau, dans les veines d'un chien, ne provoque aucun trouble dans la santé de cet animal. Le silicate de soude, à la dose de 1 gr., produit, dans ce cas, des effets purgatifs et des vomissements suivis, après quelques jours, de la mort de l'animal; les urines renfermaient de l'albumine. A l'autopsie, on trouva l'estomac congestionné et renfermant un liquide noirâtre, le cœur rempli de caillot avec un peu de sang fluide, les poumons congestionnés.

Sur les substances antifermentescibles, par **M. A. PETIT** (1).

L'auteur a répété les expériences de M. Dumas et de MM. Rabuteau et Papillon sur le borax et le silicate de soude, mais en se plaçant dans d'autres conditions. Il ajoute les sels à 50 gr. de sucre de canne dissous dans 1 litre d'eau et additionné de 0gr,5 de levûre par 10 centim. cubes.

Une solution de borax ou de silicate au centième n'empêche pas la fermentation de ce mélange. Avec une solution de sulfate de fer au centième, la fermentation s'est opérée lentement, mais régulièrement; avec le sulfate de cuivre, la fermentation s'est arrêtée après quelque temps. Le phosphore, l'essence de térébenthine (1 °/0), la créosote à faible dose, la poudre de moutarde (1 °/0), l'acide tartrique et l'acide sulfurique (1 °/0) n'ont nullement entravé la fermentation. L'acide arsénieux à 1 °/0 la ralentit, ainsi que l'acide

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 881.

oxalique à $\frac{1}{300}$. A dose égale, l'acide acétique paraît plus antifermentescible que les acides minéraux. Les corps les plus antifermentescibles sont le sublimé corrosif et surtout l'oxyde de mercure; il suffit d'ajouter 0,5 % de ce dernier à un mélange en pleine fermentation pour que celle-ci s'arrête instantanément.

Les sulfites n'empêchent pas la fermentation; ils sont transformés en sulfates.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'action comparée de l'ozone sur le sulfate d'indigo et l'acide arsénieux, par MM. Arn. THENARD et P. THENARD (1).

A l'instar du permanganate de potasse, l'ozone décolore l'indigo et oxyde l'acide arsénieux. Mais, tandis que pour ce dernier il faut la même quantité d'oxygène, de quelque source qu'elle provienne, l'indigo ne nécessite pour être décoloré qu'un tiers de la quantité d'ozone indiquée par la loi des équivalents. Comme les auteurs l'ont déjà fait pressentir, cette dernière réaction s'effectue en deux temps bien marqués. Les deux premiers tiers de l'indigo que peut décolorer une quantité donnée d'ozone se décolorent instantanément; la décoloration du dernier tiers, au contraire, ne s'effectue que lentement et nécessite plusieurs heures pour s'achever. Les expériences des auteurs, que nous ne pouvons résumer ici à cause de leur étendue, les ont conduits à cette conclusion que c'est bien à de l'eau oxygénée formée qu'est due l'action continuatrice de l'ozone sur l'indigo; que cette action, comparée à l'action directe, est dans le rapport de 1:2, et que l'eau oxygénée ainsi formée agit en son entier sur l'indigo, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on ajoute directement de l'eau oxygénée à du sulfate d'indigo.

Les auteurs laissent encore sans solution cette question qu'ils posent eux-mêmes : A quoi tient cette diversité d'équivalence de l'ozone quand on le fait réagir soit sur l'acide arsénieux, soit sur le sulfate d'indigo?

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 458.

Action de l'ozone sur le caoutchouc vulcanisé, par M. A. W. WRIGHT (1).

On sait que l'ozone attaque le caoutchouc vulcanisé; l'auteur a constaté qu'il se forme dans cette action de l'acide sulfurique. Cette production est un inconvénient pour l'usage de la machine électrique de Holtz qui, comme on sait, donne naissance à une grande quantité d'ozone. Cet ozone, agissant sur les isolateurs en caoutchouc, produit de l'acide sulfurique qui attire l'humidité et qui enlève ainsi beaucoup d'énergie à la machine. Pour parer à cet inconvénient, l'auteur saupoudre les isolateurs avec de la magnésie.

Action des acides sur l'iode, par M. C. KRAUS (2).

L'iode est plus ou moins soluble dans tous les acides, minéraux ou organiqués, qu'a expérimentés l'auteur. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il s'y dissout (1^{gr} par 150^{cc}) avec une coloration rouge pelure d'oignon; par le repos l'iode se dépose, sous la forme d'une poudre cristalline; la solution restante n'est plus que peu colorée. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution d'iode dans l'eau, l'iodure de potassium ou l'alcool, la solution se trouble et il se dépose de l'iode amorphe; la liqueur éclairée est colorée en rouge.

L'acide azotique se comporte comme l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique dissout déjà à froid des quantités notables d'iode, avec une couleur rouge foncé, et ne l'abandonne pas par un repos prolongé.

L'acide phosphorique dissout lentement l'iode à froid, plus rapidement à chaud, avec une coloration jaune rougeâtre.

Les acides acétique, tartrique et citrique dissolvent également de l'iode.

Sur la fusion de l'arsenic, par M. J. W. MALLET (3).

L'arsenic, dans les conditions ordinaires, se volatilise sans fondre. Néanmoins, lorsqu'on le chauffe sous pression, il éprouve la fusion, comme l'a déjà constaté M. Landolt en 1859. L'auteur a vérifié l'exactitude de ce fait, sans avoir d'abord connaissance des recher-

(1) *Sillimann's American Journal* [3], t. IV, p. 29.
(2) *Neues Repert. für Pharmacie*, t. XXI, p. 385.
(3) *Chemical News*, t. XXVI, p. 97.

ches de M. Landolt. Des fragments d'arsenic furent introduits dans un tube fermé aux deux bouts et placé lui-même dans un canon de fusil; les intervalles étaient remplis par du sable. Un second canon de fusil placé à côté de celui-ci recevait des tubes contenant différents métaux, pour pouvoir évaluer la température de fusion de l'arsenic. Le tout fut chauffé au charbon de bois. Après le refroidissement, on a trouvé l'arsenic réuni par la fusion en une masse cristalline compacte, brillante et d'un gris d'acier. Densité à 19° = 5,709. Cet arsenic est moins fragile que l'arsenic sublimé, et il s'aplatit même un peu sous le marteau avant de se briser. Il perd peu à peu son éclat à l'air.

Le point de fusion de l'arsenic paraît être intermédiaire entre ceux de l'antimoine et de l'argent.

Sur l'anhydride azotique et sur un nouvel hydrate, par M. R. WEBER (1).

L'anhydride azotique, décrit en premier lieu par M. Deville, n'a pas encore pu être obtenu par déshydratation de l'acide. L'acide azotique peut être facilement amené à une densité de 1,514 ($HAzO^3$) par plusieurs distillations avec de l'acide sulfurique concentré et rectifié. Si l'on emploie de l'acide sulfurique fumant, on provoque la décomposition d'une quantité notable d'acide azotique : le mélange s'échauffe, dégage de l'oxygène et des vapeurs nitreuses. Cela tient à ce que l'anhydride sulfurique contenu dans l'acide fumant déshydrate l'acide azotique, et l'anhydride azotique produit forme avec l'anhydride sulfurique une combinaison qui se détruit par la chaleur. On n'a pas mieux réussi jusqu'à présent à isoler l'anhydride azotique en employant l'anhydride phosphorique, qui cependant exerce une action déshydratante sur l'acide azotique concentré. L'auteur néanmoins y est arrivé de la manière suivante :

De l'acide azotique, concentré par l'acide sulfurique ordinaire et privé de vapeurs nitreuses par un courant d'air sec, est plongé dans de l'eau refroidie à 0° par de la glace, puis additionné peu à peu d'anhydride phosphorique, aussi exempt que possible d'anhydride phosphoreux. Si l'on évite que le liquide ne s'échauffe, ce qui peut surtout se produire lors de l'introduction des premières portions d'anhydride, il ne se produit que peu de vapeurs nitreuses. Dans le cas contraire, celles-ci sont très-abondantes, et l'acide nitreux

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVII, p. 113. — 1871, n° 9.

formé rend plus difficile la séparation de l'anhydride azotique. La réaction est terminée lorsqu'une nouvelle portion d'anhydride phosphorique reste inaltérée. On introduit ensuite le mélange sirupeux dans une cornue tubulée, adaptée à un récipient refroidi par de l'eau. Lorsque la cornue a atteint la température du sang, il se dégage des vapeurs brunes et il distille des gouttes huileuses; les dernières portions qui distillent renferment de l'acide azotique hydraté. Le produit distillé est formé de deux couches diversement colorées. La supérieure, d'un rouge orange foncé, est formée d'anhydride azotique mélangé d'un peu d'acide et d'une combinaison d'anhydrides azoteux et azotique. On décante cette couche et on la refroidit par de la glace : elle se trouble et laisse séparer un liquide peu coloré qu'on décante et qu'on refroidit alors avec un mélange réfrigérant. Les parois du tube se tapissent d'une croûte solide recouverte de cristaux prismatiques jaunâtres et transparents de 5 à 6 millim. de longueur. Ces cristaux constituent l'anhydride azotique. Le liquide qui les baigne est la combinaison d'anhydrides azoteux et azotique; on décante ce liquide et l'on soumet le corps solide à une nouvelle cristallisation.

L'anhydride azotique est dur et cassant; à 15 ou 20°, il est jaune; au-dessus de 0°, il est presque incolore. Il se volatilise facilement et se sublime. Il s'altère déjà à la température de 10° au bout de quelques jours. Il fond à 30° et reste facilement en surfusion. L'anhydride liquide est plus foncé; il émet des vapeurs brunes. Son point d'ébullition est incertain à cause de sa décomposition. Sa densité à l'état solide est d'environ 1,64; à l'état liquide, elle est plus faible.

Les métalloïdes très-oxydables décomposent l'anhydride azotique avec violence. Parmi les métaux, au contraire, il en est qui restent passifs, même parmi ceux qui attaquent l'acide concentré.

Avec le soufre, il se dégage des vapeurs brunes et il se dépose un sublimé blanc paraissant être une combinaison d'anhydrides sulfurique et azoteux. La réaction est très-violente.

Le phosphore s'enflamme au contact de l'anhydride azotique.

Le charbon ne l'attaque pas à froid, mais, s'il est incandescent, continue à brûler dans sa vapeur.

Le potassium et le sodium s'y enflamment. Le magnésium n'attaque l'anhydride que très-faiblement. L'aluminium est complétement passif. Le zinc et le cadmium l'attaquent, mais la réaction cesse bientôt. Le fer, le nickel, le cuivre, le plomb, l'étain, le titane

montrent une passivité complète. Il en est de même du bismuth, de l'argent, du palladium, de l'antimoine, du tellure et du thallium. L'arsenic et le mercure sont vivement oxydés.

L'anhydride azotique attaque très-vivement une foule de combinaisons organiques; ainsi la naphtaline est attaquée avec une sorte d'explosion. Il est probable qu'on pourra obtenir ainsi des dérivés plus nitrés qu'avec l'acide nitrique.

Lorsqu'on ajoute de l'anhydride azotique solide ou liquide à de l'acide AzO^3H, il s'y dissout avec élévation de température; s'il y en a un excès, celui-ci reste insoluble et surnage. Il se produit ainsi un nouvel hydrate azotique, qu'on peut obtenir cristallisé en refroidissant le mélange à 5 ou 10° au-dessous de zéro. Sa composition est représentée par la formule

$$2Az^2O^5 + H^2O, \quad \text{soit} \quad (2AzO^3H + Az^2O^5).$$

Ce sous-hydrate est liquide à la température ordinaire, mais moins fluide que l'acide azotique. Il fume à l'air et s'échauffe au contact de l'eau. Chauffé dans une cornue, il donne un produit distillé qui se sépare en deux couches, comme celui que fournit la distillation de l'acide azotique avec l'anhydride phosphorique; la couche supérieure est formée d'anhydride. Il se comporte donc comme l'acide sulfurique fumant. Il se solidifie vers — 5°. Densité à 18° = 1,642; il est donc plus dense que l'anhydride et que l'acide azotique. A la température ordinaire, il se décompose lentement comme l'anhydride. Il est dangereux de le conserver dans des tubes scellés, car ceux-ci font fréquemment explosion.

Il se comporte en général comme l'anhydride azotique lui-même.

Sur la constitution des combinaisons du phosphore, par M. MICHAELIS (1).

Nous avons déjà publié quelques notes préalables de l'auteur sur ce sujet. Aujourd'hui paraît son mémoire détaillé. Après des considérations assez étendues sur la théorie de l'atomicité, il conclut à la pentatomicité du phosphore. L'anhydride phosphoreux et le trisulfure de phosphore, envisagés à ce point de vue, contiennent donc 4 atomicités libres

```
=P-O-P=   et   =P-S-P=
 ‖   ‖          ‖   ‖
 O   O          S   S
```

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 9. — 1872, n° 10.

et l'on pouvait espérer pouvoir y fixer directement 4 atomes de chlore ou de brome. L'auteur a employé, pour cette étude, le sulfure P^2S^3. Au reste, il a déjà, avec M. Geuther (1), obtenu le chlorure $P^4O^3Cl^4$.

Bromure pyrosulfophosphorique $P^2S^3Br^4$. — Pour préparer le sulfure P^2S^3, on introduit dans une cornue traversée par un courant d'acide carbonique une petite portion d'un mélange de 3 part. de soufre et de 2 part. de phosphore rouge, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il y ait combinaison; on ajoute ensuite peu à peu le reste du mélange, en cessant de chauffer (2). On obtient une masse cristalline grise qui donne le sulfure pur par distillation.

Pour faire agir le brome sur ce sulfure, on a arrosé de sulfure de carbone 100 gr. de ce dernier et on y a laissé tomber goutte à goutte 200 gr. de brome étendu de sulfure de carbone, en ayant soin de refroidir par de l'eau et d'agiter. Le sulfure de carbone a été ensuite distillé dans un courant de CO^2 en évitant de chauffer au delà de 80°. Le résidu oléagineux a été traité par de l'éther anhydre qui a laissé une substance visqueuse jaune. La solution éthérée, distillée dans un courant de CO^2 bien desséché, laisse le bromosulfure sous la forme d'un liquide oléagineux, jaune pâle. Son analyse a conduit à la formule

$$P^2S^3Br^4, \quad \text{soit} \quad {}^{Br^2}_{S}P-S-P^{Br^2}_{S};$$

le sulfure P^2S^3 s'est donc uni à 4 atomes de brome. Comme contrôle, l'auteur l'a soumis à l'action du perbromure de phosphore, qui l'a transformé en sulfobromure PBr^3S, d'après l'équation

$${}^{Br^2}_{S}P-S-P^{Br^2}_{S}+PBr^5=3{}^{Br^2}_{S}PBr.$$

Le pyrosulfobromure $P^2S^3Br^4$ fume à l'air et laisse déposer du soufre sous l'influence de l'humidité. Son odeur est piquante et aromatique. Densité à 17° = 2,2621. Il se décompose par la distillation en donnant du soufre, du pentasulfure P^2S^5 et un liquide bouillant à 205°

$$P^2Br^6S=PSBr^3+PBr^3,$$

qui est décrit plus bas. L'eau le décompose en séparant du soufre

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 231.

(2) L'auteur a tenté sans succès de préparer ce sulfure en mélangeant les solutions sulfocarboniques de soufre et de phosphore. Il n'y a pas d'action ; si l'on distille le sulfure de carbone et qu'on chauffe le résidu, la combinaison a lieu avec une violente explosion.



et en donnant de l'hydrogène sulfuré, de l'acide phosphoreux et un acide phosphorique sulfuré, peut-être $P^2S^3(OH)^4$.

La substance visqueuse jaune qui se sépare lorsqu'on traite par l'éther le produit brut précédent, paraît être le bromure sulfométaphosphorique PS^2Br, dont la formation est sans doute due à la présence de pentasulfure de phosphore dans le trisulfure :

$$P^2S^3 + P^2S^5 + 4Br = 4PS^2Br.$$

Ce métabromure n'a pas encore pu être obtenu à l'état de pureté. Sa décomposition par l'eau est très-complexe; avec l'alcool, elle fournit un éther cristallisé $P^2S^3O^2(C^2H^5)^4$, qui est décrit plus loin.

L'alcool absolu, en agissant sur le bromure pyrosulfophosphorique, fournit plusieurs dérivés.

Sulfobromure trioxéthylpyrophosphorique $P^2S^3(OC^2H^5)^3Br$. — On ajoute peu à peu le bromure (100 gr.) à de l'alcool absolu (70 gr.), en agitant pour que les premières portions se mélangent bien. Le produit de la réaction, versé dans l'eau, fournit une huile jaune qu'on lave à l'eau et qu'on dessèche sur l'acide sulfurique. Pour l'avoir pur, il faut le traiter une seconde fois par l'alcool. C'est un liquide jaunâtre, fumant à l'air après quelque temps d'exposition. Densité$=$1,3567 à 19°. Il ne distille pas sans décomposition.

Pyrosulfophosphate éthylique $P^2S^3(OC^2H^5)^4$. — Il s'obtient par une digestion prolongée du bromure précédent avec de l'alcool, en chauffant vers 40°. Il se précipite par l'eau sous la forme d'un liquide aromatique jaunâtre, à odeur de térébenthine. Il distille avec la vapeur d'eau. Densité à 17°$=$1,1892.

L'ammoniaque alcoolique le transforme à 60°, en tubes scellés, en une substance amorphe blanche, peut-être $P^2S^3(AzH^2)^4$.

Pyrosulfophosphate oxéthylo-sulféthylique $P^2S^3(OC^2H^5)^2(SC^2H^5)^2$. — Cet éther mixte s'obtient lorsqu'on opère la réaction précédente avec de l'alcool aqueux à la température de 40°. Par l'évaporation de l'alcool, il reste de beaux cristaux tabulaires. Mais on l'obtient le plus facilement par l'action de l'alcool sur le métabromure PS^2Br, dont il a été question plus haut. La réaction ne s'établit qu'après quelque temps, et l'éther formé cristallise par le refroidissement. Cet éther a déjà été décrit autrefois par M. Carius sous le nom de pentasulfopyrophosphate d'éthyle. Il forme des cristaux clinorhombiques incolores, fusibles à 71°,2. Densité à 25°$=$1,3175 (Carius).

Il se forme en même temps de l'acide phosphorique et son éther diéthylique :

$$5P^2S^3Br^4 + 14C^2H^5(OH) + 6OH^2$$
$$= 3P^2S^3(OC^2H^5)^2(SC^2H^5)^2 + 2PO(OH)^3 + 2PO(OH)(OC^2H^5)^2 + 20HBr.$$

Orthobromosulfure de phosphore $PSBr^3$. — Ce composé, déjà connu, s'obtient facilement de la manière suivante :

On ajoute goutte à goutte, en refroidissant, 8 part. de brome à des solutions sulfocarboniques mélangées de 1 part. de soufre et de 1 part. de phosphore. On distille le sulfure de carbone, puis on continue la distillation dans un courant de CO^2 sec. Une partie du sulfobromure distille et se condense en cristaux dans le col de la cornue. Le reste étant traité par l'eau fournit une masse solide qui est un hydrate de sulfobromure $PSBr^3 + H^2O$, d'où l'on peut séparer le sulfobromure en le dissolvant dans du sulfure de carbone, séchant la solution et la distillant de nouveau.

Le sulfobromure de phosphore forme des octaèdres réguliers qu'on obtient très-bien cristallisés par dissolution dans le tribromure de phosphore. Il possède une odeur aromatique et irritante; il fond à 38° (et non à 35, qui est le point de fusion de l'hydrate). Il présente le phénomène de la surfusion d'une manière très-frappante. Densité à 17° = 2,85.

Il est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le trichlorure et le tribromure de phosphore. L'alcool le décompose en donnant l'éther $PS(OC^2H^5)^3$, déjà décrit par M. Carius. Nous avons déjà rendu compte de l'action décomposante de l'eau (1).

Le bromosulfure $PSBr^3$ peut aussi s'obtenir à l'aide du bromopyrosulfure $P^2S^3Br^4$. Si l'on distille ce dernier, il passe à 205° un liquide qui a pour composition P^2SBr^6, et qui, refroidi dans un mélange réfrigérant, se concrète en une masse blanche fusible à — 5°. De nouvelles distillations le décomposent. On peut l'envisager comme une combinaison $PSBr^3 + PBr^3$, analogue à $POCl^3 + BoCl^3$ (Gustavson). Si on le décompose par l'eau, on obtient une combinaison solide qui constitue l'*hydrate* $PSBr^3 + H^2O$, cité plus haut. C'est une masse cristalline jaune, d'une odeur aromatique, irritant vivement les yeux. Densité à 18° = 2,7937. Il fond à 35° en se dédoublant en eau et sulfobromure. Récemment préparé, il ne fume pas à l'air, ce qui a lieu après quelques jours. Traité par le sulfure

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 114.

de carbone, il se dédouble en bromosulfure qui se dissout, et en eau qui se sépare.

Note sur l'action exercée à la température rouge par le charbon et par le fer sur l'acide carbonique, par M. J. B. DUMAS (1).

D'après M. Dubrunfaut, l'acide carbonique sec ne pourrait pas être converti en oxyde de carbone par le charbon sec; la présence de la vapeur d'eau ou de l'hydrogène serait nécessaire. L'auteur s'est proposé de contrôler cette assertion, et ses expériences, d'une grande rigueur, la contredisent complétement. Il a joint à cette étude celle de l'action du fer sur l'acide carbonique sec.

Il résulte de ces expériences qu'on peut admettre avec certitude:

1° Que l'acide carbonique absolument sec, en passant sur le charbon entièrement privé d'hydrogène, se convertit, à la chaleur rouge-cerise clair, en oxyde de carbone;

2° Que si le charbon est en excès, l'acide carbonique disparaît tout entier, remplacé par de l'oxyde de carbone parfaitement pur;

Qu'au point de vue des applications il convient de noter:

3° Que le charbon de bois le plus énergiquement chauffé retient de l'hydrogène ou de l'eau qu'il ne perd que sous l'influence prolongée du chlore à la chaleur rouge;

4° Que le charbon qui n'a pas subi le traitement par le chlore, étant employé à convertir l'acide carbonique en oxyde de carbone, fournit toujours un gaz accompagné de quelques traces d'hydrogène;

5° Qu'un courant lent d'acide carbonique sec est partiellement converti par le fer, chauffé au rouge-cerise clair, en oxyde de carbone, une proportion considérable d'acide carbonique restant toutefois inaltérée ou se trouvant régénérée.

Sur l'action que la silice et quelques oxydes analogues exercent à haute température sur le carbonate de soude, par M. MALLARD (2).

Si l'on chauffe de la silice et du carbonate de soude, dans un creuset de platine, à des températures variées, on constate qu'à chaque température la perte en CO^2 tend vers une limite fixe, qui croît d'une manière continue avec la température. En observant la perte à des intervalles de temps égaux, on constate que la réaction

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 511.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 472.

marche d'une manière régulière : si y représente la perte en CO^2 et x le temps, on a $y = \frac{ax}{b+x}$. Le phénomène obéit donc à la même loi que l'éthérification de l'alcool étudiée par M. Berthelot. La limite ne paraît pas due, comme dans l'éthérification, à l'influence antagoniste de l'acide carbonique, puisque celui-ci disparaît de la réaction. Cependant, lorsque pendant la réaction on fait passer dans le creuset un courant d'air sec, pour éliminer l'acide carbonique provenant de la combustion du gaz, la perte limite augmente considérablement; toutefois la réaction n'est jamais complète.

L'auteur explique ces faits par l'action mutuelle du bisilicate sur le protosilicate, en comparant la réaction au phénomène de décomposition des sels acides en dissolution constaté par M. Berthelot. Au commencement de la réaction, il se produirait un silicate acide se décomposant ensuite en silicate neutre et silice qui participe de nouveau à la réaction. Celle-ci s'arrête lorsqu'il y a équilibre entre les actions mutuelles de la silice, du silicate acide et du silicate neutre.

L'acide titanique et le zircone agissent comme la silice. Il en est tout autrement pour l'alumine et l'oxyde ferrique, qui se comportent comme des acides monobasiques et qui décomposent entièrement le carbonate de soude pour donner les composés Al^2O^3,NaO et Fe^2O^3NaO.

L'acide borique se comporte aussi comme un acide monobasique; il décompose complétement et rapidement le carbonate de soude en donnant le borate $BoO^3,3NaO$ correspondant à l'acide borique naturel $BoO^3,3HO$.

Sur la formation des sulfures métalliques, par M. PRIVOZNIK (1).

L'auteur, ayant examiné des bronzes antiques ayant longtemps séjourné dans le sol, a reconnu (2) que la croûte épaisse qui les recouvre est formée de covelline ou sulfure de cuivre CuS; au-dessous de cette couche s'en trouvait par place une autre beaucoup plus faible de sous-sulfure Cu^2S, et enfin une troisième encore plus faible, pulvérulente, composée de 60 % de sous-sulfure et de 23 % d'étain avec de l'eau et des traces d'autres éléments. Il attribue la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 46. — 1872, n° 10.
(2) *Idem*, t. CLXIII, p. 371.

formation de ces couches de sulfure à une altération chimique due à la présence dans le sol de sulfures solubles ou de gaz sulfurés. Cette explication l'a conduit à examiner l'action des sulfures solubles sur les métaux.

Certains métaux n'éprouvent aucune altération sensible au contact des sulfures alcalins. Ainsi le cadmium, le plomb, le bismuth, l'antimoine, le zinc, le cobalt et l'aluminium, plongés dans du sulfure ammonique jaune, sont uniquement ternis à leur surface. D'autres métaux, au contraire, le cuivre, l'argent, l'étain, le nickel et le fer, présentent des phénomènes qui n'ont pas encore été décrits.

Cuivre. — Ce métal pur, plongé dans une solution de sulfure ammonique jaune, très-chargé de soufre, se recouvre très-rapidement d'une croûte qui finit par se détacher pour permettre à une nouvelle de se former. Cette croûte est formée de sulfure cuivrique CuS. La surface intérieure de cette croûte est d'un brun noir; la surface extérieure et l'intérieur même de la masse possèdent une couleur bleue.

Si l'on prolonge pendant longtemps l'action du sulfure ammonique sur le cuivre en excès, dans un vase fermé, la couleur bleue du sulfure cuivrique devient noire, et le produit est alors du sous-sulfure Cu^2S. On trouve alors que la solution est incolore et limpide et renferme du monosulfure d'ammonium.

Cette solution de monosulfure, traitée elle-même par du cuivre dans un tube scellé, n'altère le métal qu'à la longue. Mais si l'on opère dans un flacon qu'on débouche de temps à autre, on remarque que la couleur jaune produite par l'action de l'air disparaît de nouveau sous l'influence du cuivre. Finalement tout le sulfure ammonique est remplacé par de l'ammoniaque caustique. Les sulfures de potassium et de sodium donnent lieu aux mêmes observations. On a donc là un moyen de transformer les solutions jaunes des sulfures alcalins en solutions incolores.

L'hyposulfite de soude est également décomposé par le cuivre avec formation de sulfure, probablement Cu^2S; la réaction est très-lente à froid; mais à l'ébullition, en employant du cuivre très-divisé, elle est assez rapide, et il se forme du sulfite de soude.

Argent. — L'argent pur, plongé dans du sulfure ammonique jaune, devient d'un gris de plomb; cette couche de sulfure est extrêmement adhérente. Après six semaines, elle devient épaisse et cristalline et peut alors être détachée facilement. Par l'ébullition

d'une solution d'hyposulfite de soude, celui-ci se recouvre également d'une couche de sulfure.

Étain. — Après huit jours d'exposition dans une solution de polysulfure ammonique, l'étain est attaqué assez profondément, mais il ne se forme pas de couche de sulfure, celui-ci se dissolvant dans l'excès de sulfure ammonique.

Nickel. — Le nickel se comporte comme l'étain, et diffère par là du cobalt; la solution est d'un brun noir foncé.

Fer. — Il ne se recouvre que lentement d'un dépôt très-faible, d'un aspect noir et velouté, se détachant très-facilement.

Tous ces métaux se comportent donc avec les solutions de sulfures alcalins comme avec les sulfures par voie sèche, à une température élevée. Il n'y a de différence que dans le temps que nécessite la réaction.

Réduction du chlorure de thallium, par **M. WŒHLER** (1).

Cette réduction peut se faire directement par fusion avec du carbonate de potasse et du charbon. On mélange intimement 20 parties de chlorure de thallium avec 8 p. de carbonate de soude sec et 1 p. de noir de fumée, et l'on fond le mélange au rouge. Il y a toujours une petite perte de chlorure par volatilisation.

Nouvelle préparation de l'acide chromique,
par **M. E. DUVILLIER** (2).

L'auteur décompose le chromate de baryte par l'acide nitrique en excès. On délaye 100 parties de chromate dans 100 p. d'eau bouillante, puis l'on ajoute 140 p. d'acide. On ajoute encore 200 p. d'eau, on fait bouillir de nouveau et on laisse refroidir; la majeure partie du nitrate de baryte cristallise. On concentre le liquide décanté jusqu'au volume environ de l'acide employé; pendant cette opération, la plus grande partie du nitrate resté en dissolution se précipite. Après le refroidissement, on obtient de l'acide chromique qui ne renferme plus que 0,5 % de nitrate de baryte.

On chasse l'excès d'acide nitrique en évaporant presque à sec et ajoutant de l'eau à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide. L'acide chromique suffisamment concentré cristallise en mamelons noirs.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 74.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 711.

Si l'on veut obtenir un produit parfaitement pur, il suffit de précipiter à l'ébullition par une quantité convenable d'acide sulfurique la baryte restée dissoute et de chasser ensuite l'acide nitrique mis en liberté.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxygène libre, par MM. SCHUTZENBERGER et GÉRARDIN (1).

Une des propriétés les plus intéressantes de l'hydrosulfite de soude $SO\left\{\begin{matrix}Na\\HO\end{matrix}\right.$ est d'absorber rapidement l'oxygène d'un mélange gazeux. Il se change dans ce cas en bisulfite $SO\left\{\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right.$. D'un autre côté, il existe des matières colorantes, par exemple le bleu d'aniline soluble, qui sont instantanément décolorées par l'hydrosulfite.

Si, à un litre d'eau bien purgée d'air et légèrement teintée de bleu Coupier, on ajoute, à l'abri de l'air, de l'hydrosulfite de soude (bisulfite de soude mis en digestion pendant 20 à 25 minutes avec des copeaux de zinc), la décoloration est immédiate; si, au contraire, l'eau est aérée, la décoloration ne se produit que lorsqu'on a ajouté assez d'hydrosulfite pour absorber l'oxygène dissous. Pour rendre le procédé sensible, il suffit d'employer un hydrosulfite assez étendu pour que 10^{cc}, par exemple, correspondent à peu près à 1^{cc} d'oxygène. Il est nécessaire de titrer la liqueur au moment même de s'en servir. Pour cela, on utilise la propriété que possède l'hydrosulfite de décolorer la solution ammoniacale de sulfate de cuivre, en ramenant l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux. On prépare donc une solution de sulfate de cuivre ammoniacale contenant une quantité de cuivre telle que 10^{cc} de cette liqueur correspondent à 1^{cc} d'oxygène.

Une demi-heure avant le dosage, on remplit aux trois quarts avec de l'eau ordinaire un flacon de 60 à 100 gr. contenant des copeaux de zinc, on ajoute 10 cent. cubes d'une solution de bisulfite à 20° B^{é}, on achève de remplir avec de l'eau, et l'on bouche en agitant plusieurs fois.

On verse dans une petite éprouvette 20 cent. cubes de la solution cuivrique, que l'on recouvre d'une couche d'huile;

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 879.

d'autre part, dans un bocal à large ouverture, on a introduit 1 litre de l'eau à essayer, à laquelle on ajoute quelques gouttes de bleu soluble et que l'on couvre également d'une couche d'huile. On laisse tomber goutte à goutte, à l'aide d'une pipette graduée, la solution d'hydrosulfite dans la solution cuivrique, jusqu'à décoloration, puis dans l'eau à essayer, également jusqu'à décoloration; il faut avoir soin de maintenir le bout de la pipette sous la couche d'huile.

Supposons qu'on ait employé, pour décolorer les 20 cent. cubes de cuivre ammoniacal, $17^{cc},5$ d'hydrosulfite, nous savons que ces 20 cent. cubes correspondent à 2 cent. cubes d'oxygène. Si, d'autre part, le litre d'eau a exigé $36^{cc},4$, on posera la proportion

$$17,5:2=36,4:x;$$

d'où $x=4^{cc},16$ d'oxygène dissous dans 1 litre d'eau. Ces expériences, qui n'exigent qu'un appareil très-simple, peuvent se faire à la campagne, dans un bateau, partout enfin où l'on peut avoir intérêt à rechercher la richesse d'une eau en oxygène.

Sur les moyens qui permettent d'appliquer la méthode de dosage d'acide sulfurique de Wildenstein d'une manière plus générale, par M. E. FLEISCHER (1).

Le procédé de Wildenstein étant connu, nous ne rendrons compte ici que des modifications que l'auteur y apporte. Il prépare les solutions titrées de chlorure de baryum et de dichromate de potassium, de manière que chaque centimètre cube de solution de chlorure de baryum corresponde à 10 milligr. de SO^3 et soit précipité par un égal volume de solution de chromate.

Les cas dans lesquels l'auteur applique la méthode sont les suivants :

I. La liqueur renferme de l'acide sulfurique en combinaison avec les alcalis, en l'absence de toutes les autres bases et de presque tous les acides, qui sont précipités par le chlorure de baryum en solution alcaline (acides phosphorique, oxalique, tartrique, citrique, salicique, sulfureux, chromique et les acides de l'arsenic).

C'est dans ce cas qu'on fait usage de la méthode Wildenstein sans modifications.

II. La solution renferme des sulfates de magnésie, de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt et de cuivre en l'absence des autres

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. V, p. 312. — 1872.

bases (sauf les alcalis), des acides phosphorique, oxalique, tartrique, citrique, silicique, sulfureux, chromique et des acides de l'arsenic.

Les sulfates de magnésium, de zinc et de cadmium étant tous solubles dans l'ammoniaque en présence du sel ammoniac, et n'ayant pas d'action sur le chromate de potassium, peuvent être analysés par cette méthode.

Les solutions renfermant des sulfates de nickel, de cobalt ou de cuivre étant colorées, la coloration jaune due à l'excès du chromate, qui indique la fin de l'opération pour les solutions incolores, ne peut plus être mise à profit. Une autre réaction est alors utilisée : le chromate de potasse donne avec un sel de plomb soluble, en présence de l'ammoniaque et du sel ammoniac, un précipité couleur de chair ; la fin de l'opération est arrivée, lorsqu'une petite quantité de la solution qu'on analyse présente cette réaction avec une solution plombique. La sensibilité de ce réactif est telle qu'il dénote encore $\frac{1}{400000}$ d'acide chromique dans une solution.

III. Dosage de l'acide sulfurique en présence des bases nommées plus haut, de l'alumine, de l'oxyde de chrome, de l'oxydule de fer, de l'oxydule de manganèse, des oxydes d'étain, de mercure et de bismuth et d'antimoine, des acides de l'arsenic, du phosphore, de la silice, de l'acide oxalique et de l'acide chromique.

On peut éliminer tous les sesquioxydes, ainsi que les oxydes d'étain, de bismuth et d'antimoine, en ajoutant de l'acétate de soude à l'ébullition.

Les oxydules de fer et de manganèse sont précipités également, si on a soin d'ajouter de l'hypochlorite de soude.

Par le même moyen on transforme l'acide oxalique en acide carbonique en solution chlorhydrique.

Les acides du phosphore et de l'arsenic sont précipités en même temps que les sesquioxydes ; si ces derniers sont en quantité insuffisante, on ajoute un peu de perchlorure de fer.

L'acide chromique est transformé en oxyde au moyen du protochlorure de fer ou de la dissolution d'un peu de fil de fer.

Après avoir éliminé ces substances, on filtre et on dose l'acide sulfurique dans la liqueur.

Si le liquide à examiner renferme du sulfate de mercure, on fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque caustique ou carbonatée, et on dose l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée.

IV. Détermination de l'acide sulfurique dans les sulfures alcalins, les sulfites et les hyposulfites, ainsi que dans les cyanures alcalins.

On acidule avec de l'acide chlorhydrique et on ajoute quelques grains de zinc en chauffant; on détruit ainsi tout l'acide sulfureux et on chasse par l'ébullition l'acide sulfhydrique produit, on ajoute de l'ammoniaque et on filtre; la liqueur filtrée ne renferme, outre quelques traces d'acide pentathionique, que l'acide sulfurique qu'on dose volumétriquement.

Le cyanure, ainsi que le ferrocyanure de potassium n'ayant pas d'action sur la solution ammoniacale de chromate et fournissant l'un et l'autre des solutions incolores, ce cas ne présente pas de difficulté. Lorsque le liquide contient du ferrocyanure de potassium, on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu de zinc et on réduit à chaud jusqu'à coloration complète; ensuite on sursature par de l'ammoniaque qui détermine la précipitation de tout le ferrocyanogène à l'état de sel de zinc et on filtre.

V. Détermination de l'acide sulfurique en présence des acides tartrique, racémique et citrique.

La méthode est en défaut, car le chromate de baryte est un peu soluble dans le tartrate et le citrate alcalins.

Dans l'application des modifications à la méthode Wildenstein, l'auteur a reconnu que le degré d'exactitude obtenu était satisfaisant et que l'erreur était en général de 1 à 2 millièmes d'acide sulfurique en moins.

Sur l'emploi du fluosilicate de sodium dans l'analyse, par M. Fr. STOLBA (1).

Pour préparer le fluosilicate de sodium, on ajoute de l'acide fluosilicique à une solution concentrée de chlorure de sodium aussi longtemps qu'il se produit un précipité abondant. Ce précipité est du fluosilicate de sodium ayant entraîné presque tout le potassium contenu dans le sel marin. On filtre et on ajoute à l'acide fluosilicique à employer plus tard une partie de la liqueur filtrée; il se précipite ainsi du fluosilicate de sodium qui entraîne toute la silice dissoute par l'acide fluosilicique. Celui-ci, ainsi purifié, est ajouté au reste de la solution de sel marin déjà en partie précipitée. Le

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 199.

fluosilicate de sodium qui se sépare alors est lavé par décantation, puis séché.

Ce sel peut être employé dans l'analyse volumétrique pour le dosage des alcalis qui le décomposent d'après l'équation

$$(NaFl)^2SiFl^4 + 4NaHO = 6NaFl + SiO^2 + 2H^2O.$$

1 litre de solution alcaline normale décompose donc 47 gr. de fluosilicate de sodium. Comme ce sel est très-peu soluble, on en prépare une liqueur décime, renfermant, par conséquent, $4^{gr},7$ par litre.

CHIMIE ORGANIQUE.

Nouvelles études sur les composés propioniques, par MM. Is. PIERRE et E. PUCHOT (1).

Les auteurs ont démontré autrefois la présence de l'alcool propylique dans les produits de fermentation. Ils ont étudié l'*acide propionique* qui en dérive.

Arrivé par une série de distillations méthodiques à son maximum de concentration, l'acide propionique renferme $C^3H^6O^2$. Il bout à $146°,6$ sous la pression normale. Il a pour densité à $0° = 1,0143$; à $49°,6 = 0,9607$, et à $99°,8 = 0,9062$.

Le *propionate de baryte* qui a cristallisé vers 20 ou 25° contient 1 molécule d'eau de cristallisation $(C^3H^5O^2)^2Ba + H^2O$. Le *propionate d'argent* cristallisé est anhydre.

Action de l'iodure d'azote sur l'amidon, la gomme et l'albumine, par M. HUSSON fils (2).

Action de l'iodure d'azote sur l'amidon. — Cette action n'est due qu'à l'iode seul; l'amidon ne fait que se désagréger couche par couche, ce qui produit diverses nuances.

Action sur la gomme. — L'action est encore la même que celle de l'iode, et il se forme un produit iodé que l'auteur pense être simplement un produit de substitution $C^{24}H^{20}I^2O^{22}$; l'azote fournit de l'ammoniaque. L'auteur espérait produire ainsi de l'albumine.

Action sur l'albumine. — Si l'on met dans un ballon 1 gr. d'iode

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 520.
(2) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 549.

délayé dans un blanc d'œuf et qu'on ajoute de l'ammoniaque concentrée, l'iodure d'azote se précipite, entraînant de l'albumine devenue insoluble. Sous l'influence solaire, ce magma prend des teintes vertes et rouges, à mesure que l'azote se dégage et que l'iode est mis en liberté. La partie soluble est visqueuse, d'un jaune brun, se prenant en gelée lorsqu'on la chauffe; cette gelée cède de l'iodhydrate d'ammoniaque lorsqu'on la traite par l'alcool ou par l'eau. Ainsi lavée, elle ressemble à de la gélatine gonflée par l'eau; elle se dissout dans l'eau bouillante; cette solution est précipitée par l'alcool fort et par les acides. Le chlore en sépare de l'iode, qui, d'après l'auteur, aurait pris la place du soufre.

Forme cristalline de l'hydrate de chloral, par **M. P. GROTH** (1).

L'hydrate de chloral cristallise dans le type clinorhombique, et ses cristaux présentent les combinaisons de la base *p* avec le prisme fondamental *m*. Les angles mesurés sont :

$$m:m = 113°10'$$
$$p:m = 101°26'.$$

Clivage parallèle à *p*. Le plan de symétrie est aussi le plan optique.

Préparation et propriétés de la chloropicrine,
par **M. A. COSSA** (2).

L'auteur a préparé la chloropicrine d'après la méthode de M. Hofmann. La chloropicrine bout sans décomposition à 112°,8 (pression de 743 millim.). Elle se dissout en toutes proportions dans la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, l'alcool absolu, moins bien dans l'alcool étendu. L'éther en dissout à 11° trois dixièmes de son volume.

Lorsqu'on chauffe à 100° du chloroforme avec son volume d'acide azotique fumant et le double de son volume d'acide sulfurique, il se forme beaucoup de produits gazeux et une petite quantité de chloropicrine.

Sur la mononitrorésorcine, par **M. P. WESELSKY** (3).

L'auteur a recherché la mononitrorésorcine, qui ne se forme pas

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 676. — 1872, n° 14.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 730. — 1872, n° 14.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 1. — 1872, n° 10.

par nitration directe, dans les produits secondaires de la préparation de la diazorésorcine (1). Le liquide éthéré brun, qui a abandonné cette dernière, laisse après distillation de l'éther une matière résineuse foncée qui renferme toujours plus ou moins de mononitrorésorcine. On épuise cette résine par l'eau bouillante, on ajoute un peu d'acétate de plomb à la liqueur filtrée, on sépare le précipité brun qui se forme, puis l'excès de plomb par l'acide sulfurique, enfin on agite la solution avec de l'éther. Celui-ci abandonne par l'évaporation la nitrorésorcine impure qu'on purifie en la transformant en combinaison barytique cristallisant facilement par le refroidissement de sa solution aqueuse bouillante. Cette combinaison se dépose en longues aiguilles groupées en faisceaux, de la couleur du bichromate de potasse. Sa forme cristalline appartient au système triclinique (mesures de M. Ditscheiner). Elle a pour composition

$$C^6H^3(AzO^2)O^2Ba + 5H^2O.$$

On en sépare facilement la nitrorésorcine en la traitant par l'acide sulfurique étendu et agitant avec de l'éther.

La mononitrorésorcine $C^6H^3(AzO^2)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles feutrées, jaune citron, qui remplissent tout le liquide. Sa saveur est amère, elle n'est pas explosive et ne se sublime pas sans altération. Elle fond à 115°; mais sous l'eau bouillante, elle fond avant de se dissoudre.

La combinaison barytique précédente, traitée en solution aqueuse bouillante par un courant d'acide carbonique, fournit du carbonate de baryte et, par le refroidissement de la solution filtrée, des agrégations de fines aiguilles, qui renferment

$$C^6H^3AzO^2\left\{\begin{matrix}Oba\\OH\end{matrix}\right., {}^1/_2H^2O\ (ba = {}^1/_2Ba = 68,5).$$

Il existe une troisième combinaison barytique

$$\left.\begin{matrix}C^6H^4AzO^2O^2ba\\C^6H^5AzO^2O^2\end{matrix}\right\} + H^2O,$$

se formant entre autres par l'action de l'acide acétique sur la première, et qui cristallise en longues aiguilles cassantes, groupées en étoiles. Ce sel acide est analogue à celui que donne l'orthonitrophénol

$$\begin{matrix}C^6H^4AzO^2KO\\C^6H^5AzO^2O.\end{matrix}$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 186.

La combinaison potassique, obtenue par double décomposition, forme des aiguilles oranges, aplaties, facilement solubles. La combinaison magnésique est en longues aiguilles feutrées plus solubles que le sel barytique.

Chlorhydrate de monamidorésorcine

$$C^6H^2AzH^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.+HCl+2H^2O.$$

Cette combinaison, qui cristallise très-bien, se forme par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur la mononitrorésorcine, séparation de l'étain par l'hydrogène sulfuré, et évaporation dans le vide. Elle forme des cristaux incolores et brillants, appartenant au système clinorhombique (mesures de M. Ditscheiner). Le chlorure ferrique sépare de sa solution concentrée un dépôt noir confusément cristallin; si la solution est étendue, on obtient seulement une coloration rouge brun. L'acide azotique colore sa solution en rouge grenat. Additionnée d'une goutte de potasse sur un verre de montre, elle se colore à l'air en bleu, en vert et finalement en jaune brun.

Bromonitrorésorcine. — Si l'on ajoute du brome à la solution éthérée de la nitrorésorcine, jusqu'à ce que sa couleur persiste, qu'on chasse l'éther et qu'on fasse cristalliser le résidu dans de l'alcool étendu, on obtient des lamelles brillantes, d'un jaune d'or. On obtient le même corps en traitant la tribromorésorcine par de l'acide azotique contenant de l'acide azoteux. Ce produit, qui renferme

$$C^6HBr^2(AzO^2)(OH)^2,$$

fond à 147°. Il forme une combinaison barytique

$$C^6HBr^2(AzO^2)(Oba)(OH), 2H^2O,$$

cristallisant en petites aiguilles oranges très-peu solubles dans l'eau froide.

Sur quelques dérivés de l'acide dioxybenzoïque, par MM. L. BARTH et C. SENHOFER (1).

De l'acide dioxybenzoïque (2) (20 gr.) fut chauffé à 120-140° avec quatre fois son poids d'acide sulfurique; le mélange se colore en rouge de sang et devient pâteux par le refroidissement. L'addition

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 109. — 1872, n° 10.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 334.



d'eau en sépare ensuite une poudre d'un vert foncé, qu'on lave par décantation; lorsque le dépôt ne se fait plus que difficilement, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique qui le facilite. La masse verte, séchée à l'air, est purifiée par dissolution dans l'alcool, traitement par le charbon et précipitation par l'eau qui le sépare en flocons cristallins vert jaunâtre. Ce corps est identique avec celui qui se forme par la distillation de l'acide dioxybenzoïque. Il fond à 320°, est peu soluble dans l'alcool, encore moins dans l'éther ou dans la benzine, à peu près insoluble dans l'eau, le sulfure de carbone et les acides étendus. Son meilleur dissolvant est l'acide acétique cristallisable. Sa formation résulte d'une élimination d'eau, car il a pour composition

$$C^7H^4O^3 = C^7H^6O^4 - H^2O\,;$$

mais on ne peut, par aucun moyen, lui restituer cette molécule d'eau. Aussi est-il probable qu'il constitue un polymère, formé à la manière de l'acide rufigallique (action de l'acide sulfurique sur l'acide gallique). Il donne de l'anthracène par la distillation avec de la poussière de zinc; c'est par conséquent un dérivé anthracénique. Deux molécules d'acide dioxybenzoïque se sont donc réunies en perdant deux molécules d'eau pour donner un corps ayant les caractères d'une quinone (cependant on n'a pu obtenir l'hydroquinone correspondante), et renfermant $C^{14}H^8O^6$; les auteurs le nomment *anthrachrysone*. Séché à l'air, il contient deux molécules d'eau de cristallisation. Il donne naissance, avec les bases, à des combinaisons salines.

La *combinaison barytique* obtenue par l'ébullition avec du carbonate de baryte se dépose en flocons cristallins d'un rouge foncé, qui, séchés à 160°, renferment $C^{14}H^7baO^6$ (ba = 68,5). On obtient des aiguilles rouges, se rapprochant de la formule $C^{14}H^6BaO^6$, en traitant le sel ammoniacal par le chlorure de baryum.

La *combinaison calcique*, obtenue comme le second sel barytique, se précipite en aiguilles microscopiques.

La *combinaison magnésique* est un précipité amorphe rouge, presque insoluble.

Les *sels de cuivre et d'argent* sont des précipités amorphes bruns.

L'anthrachrysone est décomposée par la potasse en fusion; les produits formés n'ont pu être étudiés.

Elle donne sur les tissus mordancés une belle couleur rouge.

Acide monobromodioxybenzoïque $C^7H^5BrO^4$. — On l'obtient faci-

lement en ajoutant de l'eau de brome, dans le rapport voulu, à une solution aqueuse froide d'acide dioxybenzoïque. On évapore au bain-marie, et quand tout l'acide bromhydrique est chassé, on reprend par l'eau chaude d'où l'acide bromé se dépose en longues aiguilles renfermant H^2O. Cet acide fond à 253°.

Le *sel d'argent* $C^7H^2Ag^4BrO^4$ est un précipité amorphe jaunâtre.

Le *sel barytique* est soluble et cristallisable en longues aiguilles.

Le *sel de cuivre*

$$C^7H^4cuBrO^4+4H^2O\,(cu={}^1/_2Cu=31,7),$$

obtenu en faisant bouillir l'acide avec de l'hydrate de cuivre, se dépose en grains vert clair formés de prismes microscopiques. Il se déshydrate à 120° et devient brun.

Le *sel potassique* forme des aiguilles très-solubles.

L'acide bromodioxybenzoïque devrait donner, sous l'influence de la potasse, de l'acide gallique ou un isomère. L'opération a montré qu'en effet il se forme de l'acide gallique dont la composition et les caractères ont été contrôlés. Les auteurs sont amenés par là à discuter les formules de l'acide dioxybenzoïque et de l'acide gallique; le carboxyle et l'hydroxyle doivent occuper, dans le premier, les positions 1, 2, 3 ou 1, 3, 6, et dans le second, 1, 2, 3, 4 ou 1, 3, 4, 6. Ils développeront ultérieurement les raisons qui les font pencher pour les formules 1, 3, 6 et 1, 3, 4, 6. A cette occasion, ils mentionnent un essai fait pour transformer l'acide tribromodioxybenzoïque en un dérivé hydroxylique élevé; mais en le fondant avec de la potasse, ils ont régénéré l'acide dioxybenzoïque.

Acide diéthyldioxybenzoïque. — Lorsqu'on chauffe à 130° de l'acide dioxybenzoïque avec des quantités calculées d'iodure d'éthyle et de potasse et un peu d'alcool, il se sépare de l'iodure de potassium, et le liquide, étendu d'eau, cède à l'éther du diéthyldioxybenzoate d'éthyle, qui reste après évaporation sous la forme d'une huile que la potasse dissout en grande partie. La solution alcaline acidulée cède alors à l'éther l'acide diéthyldioxybenzoïque $C^{11}H^{14}O^4$ cristallisable en belles aiguilles. Il donne un sel barytique $C^{11}H^{13}baO^4$.

Les auteurs ont préparé cet acide pour le soumettre à la distillation sèche dans l'espoir d'obtenir une dioxéthylbenzine qui fournirait le phénol diatomique correspondant, par l'action de IH ou de la potasse en fusion. Mais on n'obtint pas ainsi de réaction nette.

La *diéthylrésorcine* $C^{10}H^{14}O^2$, préparée directement par la résorcine, l'iodure d'éthyle et la potasse, est une huile distillant à 251° et ne donnant plus de réaction avec le chlorure ferrique. Traitée par la potasse ou par l'acide iodhydrique, elle ne régénère pas la résorcine, mais elle donne une résine, à solution alcoolique dichroïque, semblable à celle que fournit, dans les mêmes circonstances, l'acide diéthyldioxybenzoïque.

Dans le traitement de l'acide disulfobenzoïque, pour préparer l'acide dioxybenzoïque, l'ébullition avec la potasse suffit pour séparer un des groupes sulfoxyles SO^3H; il doit donc, dans ce cas, se former de l'acide sulfomonoxybenzoïque, que les auteurs ont vainement cherché à isoler.

Sur l'acide crésyldisulfureux et sur quelques-uns de ses dérivés, par M. C. SENHOFER (1).

Cet acide se forme lorsqu'on soumet le toluène à l'action combinée de l'acide sulfurique et de l'anhydride phosphorique. On scelle dans un tube fort 10 gr. de toluène avec son poids d'anhydride phosphorique et le double d'acide sulfurique. Quand le mélange est fait, ce qui a lieu avec élévation de température, on chauffe à 230° pendant quatre à cinq heures. Après refroidissement, le tube contient deux couches; l'inférieure est brune et épaisse; la supérieure, qui est limpide et peu considérable, est de l'acide sulfureux liquide qui se dégage tumultueusement quand on ouvre le tube. Le reste, bouilli avec de l'eau jusqu'à expulsion de tout SO^2, puis neutralisé par du carbonate de baryte, fournit par évaporation et addition d'alcool un précipité cristallin du *sel barytique*

$$C^6H^3(CH^3)(SO^3)^2Ba + 3^1/_2H^2O.$$

Le *sel de potassium* $C^7H^6(SO^3)^2K^2 + H^2O$, préparé en décomposant le sel calcique par le carbonate potassique, cristallise en prismes courts, bien formés; ce sel s'effleurit à l'air et devient opaque; il est insoluble dans l'alcool fort. L'*acide libre* est soluble dans l'eau, difficilement cristallisable et s'altère assez facilement.

Sel d'argent $C^7H^6S^2O^6Ag^2$. — Obtenu en neutralisant l'acide libre par l'oxyde d'argent, à 100°, concentrant et laissant reposer, il forme un dépôt cristallin jaune. Il renferme $2H^2O$, qu'il perd à 110°.

Sel de cadmium. — Masse gommeuse très-soluble.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 126.— 1872, n° 10.

Sel ammoniacal. — Aiguilles entre-croisées très-solubles.

Le sel de potassium, traité par la potasse en fusion, devient d'un rouge orange; ce produit, neutralisé par l'acide sulfurique, cède à l'éther un corps qui reste, après évaporation, à l'état d'une masse brune épaisse renfermant deux substances inégalement solubles dans l'eau; la plus soluble peut être enlevée par l'éther après addition de carbonate de soude; la seconde est enlevée de même à la solution qu'on a de nouveau acidulée, et est abandonnée après évaporation en croûtes cristallines peu solubles dans l'eau froide, assez solubles à l'ébullition et se déposant en aiguilles sublimables et fusibles à 153°; ce corps constitue de l'*acide salicylique*.

L'éther, ayant servi à épuiser la solution alcaline, laisse un produit soluble dans l'eau, qu'on purifie en précipitant par le sous-acétate de plomb, après avoir séparé le précipité formé par l'acétate neutre, et qui est peu abondant; décomposant le précipité plombique par l'acide sulfurique, agitant avec de l'éther, etc. Le produit ainsi obtenu bout vers 260° (l'orcine bout à 290°) et se concrète en une masse radiée, fusible à 87°. Ce corps présente la composition de l'orcine $C^7H^8O^2$. Séparé de l'eau, il renferme une molécule d'eau de cristallisation (1). L'auteur le nomme *isorcine*, car ses caractères diffèrent de ceux de l'orcine.

L'isorcine ne se colore pas à l'air; le chlorure ferrique la colore en brun vert; elle réduit déjà à froid le nitrate d'argent ammoniacal. Le contact de l'air humide et de l'ammoniaque la colore en brun; l'acide acétique n'en sépare alors aucun précipité et fait disparaître la coloration. Sa saveur est douceâtre. Elle n'est pas précipitée par les sels métalliques.

Si l'on fond du crésyldisulfite de potassium avec le double de son poids de formiate de sodium, jusqu'à ce que la masse soit redevenue presque solide et verte, qu'on reprenne celle-ci par l'eau et qu'on agite avec de l'éther la solution acidulée, celle-ci cède à l'éther une substance cristalline, qu'on purifie en la transformant en combinaison barytique, décomposant de nouveau celle-ci et faisant cristalliser dans l'alcool et dans l'eau.

Cette substance, qui se présente en aiguilles microscopiques, est un acide bibasique $C^9H^8O^4$, isomère des acides uvitique et xylidique, et que l'auteur nomme *acide isoxylidique*.

(1) L'auteur attribue à tort deux molécules d'eau à l'orcine, qui n'en renferme également qu'une. Le reste des caractères de l'isorcine ne nous paraissent pas assez saillants pour permettre d'admettre une isomérie. (*Rédaction.*)

L'acide isoxylidique est presque insoluble dans l'eau froide, surtout en présence d'acide chlorhydrique. Il fond de 310 à 315°. Le chlorure ferrique ne le colore pas. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont très-solubles. Il se sublime en aiguilles bien formées.

Le *sel barytique* $C^9H^8O^4Ba$ forme une masse cristalline confuse; il se déshydrate à 140°.

Le *sel d'argent* $C^9H^8O^4Ag^2$ est un précipité floconneux amorphe.

Sel de cuivre. — Précipité vert clair, amorphe et insoluble.

Sel de plomb. — Amorphe et insoluble.

Sel de zinc. — Précipité amorphe blanc, soluble dans l'ammoniaque.

Action de la potasse en fusion sur l'acide benzoïque, par M. L. BARTH (1).

Lorsqu'on chauffe de l'acide benzoïque avec de la potasse en excès, dans la capsule d'argent, on observe un vif dégagement d'hydrogène, et la masse se colore en rouge foncé. Cette coloration passe ensuite au jaune, et devient de plus en plus foncée; l'effervescence augmente, et il se dégage des vapeurs à odeur de mélisse. L'opération dure environ une demi-heure, vers 360°. La masse reprise par l'eau et additionnée d'acide sulfurique abandonne un produit moitié cristallin, moitié résineux. La liqueur froide et filtrée fut traitée par l'éther, qui par l'évaporation abandonna une masse cristalline d'où l'acide benzoïque non attaqué fut enlevé par le sulfure de carbone. La portion insoluble dans ce dernier renferme deux substances : de l'acide paroxybenzoïque et un autre acide $C^{14}H^{12}O^7$, intermédiaire entre celui-ci et l'acide protocatéchique. Pour séparer ces acides, on les dissout dans l'eau bouillante et on précipite à chaud par l'acétate de plomb. Le liquide filtré, additionné d'acide sulfurique, fut agité avec de l'éther; ce dernier laissa par l'évaporation un résidu cristallin d'*acide paroxybenzoïque*. Le précipité plombique décomposé par l'acide sulfurique étendu fut de même, sans filtration, agité avec de l'éther, qui laissa par l'évaporation une masse jaunâtre. Ce produit se dépose de sa solution aqueuse bouillante en flocons cristallins, et de l'alcool étendu en prismes microscopiques entre-croisés. Ce corps est l'acide $C^{14}H^{12}O^7$, cristallisé avec H^2O, qu'il perd à 115°. Il fond à 245°.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 138. — 1872, n° 10.

Le chlorure ferrique le colore en rouge violacé. L'analyse de son *sel barytique* n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Le produit séparé par l'addition d'acide sulfurique à la masse fondue dissoute dans l'eau fut épuisé par l'eau bouillante, qui laissa un résidu brunâtre renfermant des acides faibles, l'un soluble et l'autre insoluble dans l'alcool, plus riches en carbone que l'acide benzoïque et dont la composition n'a pu être établie. Les eaux de lavage déposent par le refroidissement des flocons jaunâtres peu solubles, constituant un acide faible dont l'analyse a conduit à la formule $C^{14}H^{10}O^{3}$; le sel d'argent renferme $C^{14}H^{9}AgO^{3}$. Ce corps, comme les deux précédents, paraissent être des produits de condensation de l'acide benzoïque, moins oxygénés. Ils sont difficilement attaqués par la potasse.

Sur 100 part. d'acide benzoïque, 20 à 25 sont régénérées, et l'on obtient environ 10 à 12 part. d'acide paroxybenzoïque; 1 à 2 part. de l'acide $C^{14}H^{12}O^{7}$; 18 à 20 part. du corps $C^{14}H^{10}O^{3}$; et autant de la résine insoluble.

L'action de la potasse sur l'acide benzoïque est donc complexe: l'acide paroxybenzoïque résulte d'une oxydation; les autres produits, d'une réduction et d'une condensation. Quant au composé $C^{14}H^{12}O^{7}$, il doit sa formation à la production préalable de l'acide paroxybenzoïque, ainsi que l'ont montré des expériences directes. Il se forme aussi par l'action de la potasse sur l'acide paroxybenzoïque, et avait été pris primitivement par l'auteur pour un isomère de l'acide protocatéchique qui serait résulté d'un acide sulfoparoxybenzoïque isomérique; il est plus probable que l'acide employé retenait de l'acide paroxybenzoïque.

L'auteur termine par quelques remarques sur la note de M. Huebner relative à la formation de l'acide salicylique par l'action de la potasse sur l'acide orthobromobenzoïque (1). Nous renvoyons, pour ces considérations, au mémoire original.

Sur l'acide sulfoparoxybenzoïque, par M. R. KOELLE (2).

De l'acide paroxybenzoïque pulvérisé est exposé aux vapeurs d'anhydride sulfurique jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une masse sirupeuse brune qu'on traite ensuite par dix fois son poids d'eau. Pour enlever l'acide paroxybenzoïque qui pourrait rester,

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 368.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 150. — 1872, n° 10.

on agite la solution avec de l'éther. L'acide en solution aqueuse est alors transformé en sel calcique qu'on traite par le carbonate de potassium pour obtenir le sulfoparoxybenzoate de potassium.

Pour obtenir l'acide libre et pur, on décompose le sel plombique, précipité par l'acétate de plomb, par l'hydrogène sulfuré, et on évapore la solution. L'acide ne se dépose en aiguilles soyeuses blanches très-solubles que lorsque la solution est devenue épaisse. Il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, fusible au-dessous de 100° et ne cristallise pas en se solidifiant. Il donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge de sang qui disparaît par l'addition d'ammoniaque ou de carbonate de soude. Il paraît cristalliser avec 1 molécule d'eau; séché à 120°, il renferme $C^7H^6SO^6$.

Sels de potassium. — Il en existe deux : l'un qui se dépose en tables quadrangulaires, et l'autre, plus soluble, en cristaux aiguillés. L'un et l'autre sont jaune paille, hygroscopiques et à réaction alcaline. Le sel cristallisé en tables est basique, c'est-à-dire que l'hydrogène phénique de l'acide est également remplacé par du potassium; il renferme $C^7H^3K^3SO^6 + 2H^2O$. Le second renferme $C^7H^4K^2SO^6 + H^2O$; il perd son eau à 150°. On peut le transformer dans le premier par addition de potasse.

Sels de baryum. — Le sel neutre, $2(C^7H^4BaSO^6) + 7H^2O$, est en lamelles blanches facilement solubles, perdant leur eau à 150°. Le sel basique, $(C^7H^3SO^6)^2Ba^3$, s'obtient par double décomposition avec le sel basique de potassium, sous la forme d'une poudre blanche amorphe.

Le *sel d'argent*, $C^7H^4Ag^2SO^6$, se dépose en flocons cristallins blancs; il est très-stable.

Le *sel de cuivre*, $C^7H^4CuSO^6$, forme une poudre amorphe, d'un vert foncé, soluble dans l'eau.

Le *sel de cadmium*, $C^7H^4CdSO^6$, forme des cristaux microscopiques fort solubles, renfermant $3H^2O$, qu'ils perdent à 130°.

On n'a pas observé la formation d'un acide sulfoparoxybenzoïque isomérique. L'acide pur, ou son sel de potassium, ne donne que de l'acide protocatéchique par l'action de la potasse fondue.

De l'action de l'ammoniaque sur l'acide nitranisique et de la phénylène-diamine de Griess, par M. H. SALKOWSKI (1).

Lorsqu'on traite à 160° l'acide nitranisique par l'ammoniaque, on obtient de l'acide nitroparamidobenzoïque, par suite de la sub-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 722. — 1872, n° 14.

stitution de AzH^2 à OCH^3. (L'auteur reviendra sur cette réaction et sur celle de l'ammoniaque sur l'acide anisique.) Comme l'acide anisique est un dérivé *para* de l'acide benzoïque, l'acide ainsi obtenu doit avoir une constitution représentée par

CO^2H — AzO^2 — AzH^2 ou CO^2H — AzO^2 — AzH^2

L'auteur a obtenu deux dérivés de cet acide : 1° par réduction du groupe AzO^2, on obtient un acide diamidé qui fournit par la distillation sèche du diamidobenzol ou phénylène-diamine;

2° Par l'action de l'acide nitreux sur la solution alcoolique de l'acide, le groupe AzH^2 est remplacé par H, et l'on obtient un des trois acides nitrobenzoïques isomériques, dont l'un a été décrit récemment par MM. Beilstein et Kuhlberg.

Il est clair que les chaînes latérales de ces deux dérivés n'occupent pas les mêmes positions, l'un résultant de l'élimination du groupe CO^2H, et l'autre de AzH^2.

L'acide diamidobenzoïque obtenu dans la première réaction est identique avec l'acide β décrit par M. Griess ; son sulfate renferme

$$[C^6H^3(AzH^2)^2CO^2H]^2SO^4H^2.$$

Il donne par distillation la même phénylène-diamine fusible à 99° et bouillant à 250° (252°, d'après Griess).

Quant à la formation de l'acide nitrobenzoïque, elle a lieu le plus facilement par l'action d'une solution alcoolique froide d'acide azoteux, puis par l'ébullition avec de l'alcool absolu, pour décomposer le dérivé diazoïque

$$C^6H^3AzO^2{}^{Az=Az}_{\quad CO}\!\!>O.$$

L'acide nitrobenzoïque qui en dérive forme des aiguilles fusibles à 140-141°; son éther cristallise en tables brillantes fusibles à 40-41°, et l'amide en fines aiguilles fusibles à 140°. Ces propriétés et quelques autres caractérisent l'acide orthonitrobenzoïque.

Il résulte de ce qui précède que les chaînes latérales de l'acide nitrobenzoïque ordinaire n'occupent pas les mêmes positions que celles de la phénylène-diamine de Griess. Si les premières occupent les positions 1 et 3, les secondes doivent occuper les positions 1 et 2.

Contrairement à ce qu'a observé M. V. Meyer, l'oxydation de la phénylène-diamine donne naissance à une odeur quinonique; mais l'auteur n'a pas pu isoler de quinone, pas plus qu'en partant de la phénylène-diamine de M. Hofmann.

Sur les dérivés sulfoconjugués du mésitylène, par M. H. ROSE (1).

Nous avons déjà publié deux notes de l'auteur sur ce sujet (2). Le mémoire actuel n'en est qu'un développement; nous en extrayons les quelques faits qui suivent :

Le *mésitylène-sulfite de baryum* $[C^6(CH^3)^3H^2SO^3]^2Ba + 9H^2O$ est en cristaux limpides constituant des prismes du système rhombique, avec un angle de 120°. Le sel de plomb, qui renferme également $9H^2O$, cristallise en belles aiguilles limpides, ayant une forme analogue.

L'acide mésitylène-sulfureux bromé et ses sels ont été décrits, ainsi que les acides nitré et amidé. L'auteur décrit en outre l'acide bromé obtenu en partant du bromomésitylène; cet acide est identique à celui obtenu par bromuration de l'acide mésitylène-sulfureux.

Sur l'acide cynurénique et sur son produit de décomposition, la cynurine, par MM. O. SCHMIEDEBERG et O. SCHULTZEN (3).

L'acide cynurénique a été découvert par M. Liebig dans l'urine de chien; mais la difficulté de l'obtenir n'a pas permis jusqu'à présent de déterminer avec précision sa composition et ses relations avec d'autres combinaisons. M. Liebig a indiqué, par erreur, que l'acide est mis en liberté de son sel barytique par l'action de l'acide carbonique, et il lui a assigné la formule $C^{14}H^7AzO^5$; par contre, M. Schneider a conclu, de l'analyse du sel barytique, à la formule $C^{20}H^9AzO^6$. Les auteurs sont arrivés à des résultats très-différents.

Pour préparer l'acide cynurénique, on évapore l'urine de chien au tiers, soit directement, soit après précipitation par l'acétate de plomb et séparation de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré; on acidule d'acide chlorhydrique et on abandonne la liqueur au

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 53. — 1872, n° 10.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 319, et t. XV, p. 276.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 155. — 1872, n° 10.

frais pendant 24 heures. L'acide cynurénique qui se dépose est séparé de l'acide urique et d'un peu de soufre par l'ammoniaque qui le dissout facilement. On décolore la solution ammoniacale par le charbon et on la neutralise par l'ammoniaque. L'acide cynurénique se dépose alors lentement en grandes aiguilles aplaties et brillantes. Cet acide renferme $2H^2O$, qu'il perd à 150°. Il est à peu près insoluble dans l'eau acidulée, assez soluble dans les acides concentrés. L'alcool bouillant le dissout et l'abandonne par le refroidissement en fines aiguilles blanches. Il est un peu soluble dans l'éther. Il fond à 264-266°, avec dégagement de gaz. L'acide iodhydrique le transforme à 180° en prismes volumineux, mais sans l'altérer.

Le sel de baryum cristallise en aiguilles incolores et brillantes, peu solubles, renfermant $3H^2O$, qu'elles perdent à 150°. Il est assez soluble dans la baryte, sans doute par suite de la formation d'un sel basique; l'acide carbonique précipite de cette solution du carbonate de baryum et la majeure partie du sel neutre; c'est ce qui a fait croire à M. Liebig que le cynurénate de baryum est lui-même décomposé.

L'analyse de l'acide libre a conduit à la formule

$$C^{20}H^{14}Az^2O^6 + 2H^2O;$$

celle du cynurénate de baryum à la formule

$$C^{20}H^{12}Az^2O^6Ba + 3H^2O.$$

On n'a pas obtenu d'autre sel barytique bien caractérisé. La formule de cet acide pourrait être dédoublée, mais les auteurs ont adopté la précédente en raison de la composition des chloroplatinate et chloraurate d'une base qui en dérive, la cynurine.

Cynurine. — L'acide cynurénique fond à 265°, avec dégagement de CO^2 pur, en un liquide brun qui, après refroidissement, se dissout en grande partie dans l'eau. La solution, décolorée par le noir animal, abandonne par l'évaporation des prismes transparents mamelonnés, anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans l'alcool. Leur réaction est neutre. Ils attirent un peu d'acide carbonique à l'air. Ce corps, qui est une base, donne un chlorhydrate cristallisé en aiguilles incolores.

La base libre fond à 201°. Elle renferme $C^{18}H^{14}Az^2O^2$; les cristaux de chlorhydrate ont pour formule :

$$C^{18}H^{14}Az^2O^2 + 2HCl + 2H^2O.$$

Le chloroplatinate, $(C^{18}H^{14}Az^2O^2.2HCl)PtCl^4$, et le chloraurate sont bien cristallisés.

Ces corps appartiennent, sans aucun doute, à la série aromatique.

Recherche de la caféine dans le thé,
par M. E. LIEVENTHAL (1).

On fait bouillir pendant quelques minutes du thé en poudre avec 3 fois son poids de chloroforme, en faisant refluer les vapeurs. Après le refroidissement, on filtre et on lave le dépôt avec du chloroforme, jusqu'à ce que celui-ci passe incolore. On distille ensuite le chloroforme au bain-marie et on épuise le résidu sec par de l'eau bouillante; on filtre et on évapore; la caféine reste à l'état cristallisé. 20 gr. de thé fournissent ainsi assez de caféine pour pouvoir donner la réaction caractéristique avec le chlore et l'ammoniaque. Ce procédé donne de bons résultats pour le dosage de la caféine.

Production d'acide aspartique dans l'oxydation de la conglutine,
par M. R. POTT (2).

Dans sa note sur l'oxydation de la conglutine par le permanganate de potasse, l'auteur a mentionné la formation de divers produits acides. Le produit brut, solide ou sirupeux, fut redissous dans l'eau bouillante, et la solution froide fut agitée avec de l'éther. La portion soluble dans l'éther fut séparée par décantation; elle a fourni un acide qui n'a pu être étudié faute de matière. La portion insoluble dans l'éther, évaporée de nouveau, fournit un sirop incristallisable.

Ce produit fut redissous dans l'eau bouillante et traité par du carbonate de cuivre. Par un repos prolongé, il se dépose des flocons bleu clair, cristallisables dans l'eau bouillante en aiguilles microscopiques groupées en étoiles.

Ce sel, séché à 150°, présente la composition de l'aspartate de cuivre $C^4H^5CuAzO^4$. Le rendement en acide aspartique est tellement faible qu'on n'en a pas pu constater les réactions caractéristiques. Les autres acides sirupeux qui l'accompagnent sont probablement des acides amidés incristallisables.

(1) *Chemical News*, t. xxv, p. 284.
(2) *Journal für praktische Chemie*. Nouv. série, t. vi, p. 91. — 1872, n° 12.

Recherches sur les matières protéiques, par MM. HLASIWETZ et F. HABERMANN (1).

M. Ritthausen a donné le nom d'acide glutammique à un produit de décomposition de la conglutine ; cet acide est, d'après sa composition, un homologue de l'acide aspartique; il l'a également obtenu à l'aide de la légumine et du gluten; en même temps, il se forme toujours de l'acide aspartique. Mais on n'avait pu l'obtenir qu'avec les matières protéiques végétales; M. Kreusler a cherché en vain à l'obtenir avec les matières protéiques animales; aussi avait-on pensé que cette formation établissait une différence caractéristique entre ces deux classes de matières protéiques.

Les auteurs démontrent que cette distinction n'existe pas et que les matières albuminoïdes animales, l'albumine et surtout la caséine, fournissent facilement de l'acide glutammique lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique, au lieu d'employer l'acide sulfurique, et qu'on poursuit la réaction assez longtemps. L'acide glutammique s'obtient dans ce cas sous la forme d'une combinaison, non encore signalée, avec l'acide chlorhydrique, et dont on l'isole facilement en la traitant par l'oxyde d'argent.

Combinaison des matières protéiques avec l'oxyde de cuivre, par M. H. RITTHAUSEN (2).

On sait qu'une solution aqueuse d'un sel de cuivre précipite les matières protéiques dissoutes à la faveur d'un acide ou d'un alcali dilué, et que ce précipité est redissous par la potasse caustique diluée en un liquide violet. Si l'on continue à ajouter de la solution de cuivre et de la potasse par petites portions à un pareil précipité, qui se colore en un bleu de plus en plus intense, aussi longtemps que le dépôt se dissout entièrement dans la potasse avec une couleur bleu violet, on obtient à la fin une combinaison floconneuse d'un bleu intense. Elle renferme la matière protéique et de l'oxyde de cuivre. C'est de cette manière qu'on obtient la combinaison la plus riche en oxyde de cuivre.

On purifie ces précipités en les lavant par décantation, en les desséchant sur de l'acide sulfurique, soit directement, soit après avoir enlevé l'eau par l'alcool de plus en plus concentré jusqu'à le

(1) *Procès-verbaux de l'Académie de Vienne*, 1872, p. 114.
(2) *Journal für praktische Chemie*, nouvelle série, t. v, p. 215. — 1872.

prendre absolu. On peut aussi les amener à un état de siccité convenable au moyen de la chaleur, mais alors ils deviennent ou entièrement ou partiellement insolubles dans les alcalis.

Si la matière protéique renferme de l'acide phosphorique, comme par exemple la légumine, celui-ci entre dans la combinaison.

L'auteur a analysé et étudié les composés que la légumine, la conglutine et la caséine du gluten forment avec l'oxyde de cuivre; on trouvera dans son mémoire la composition centésimale et les propriétés de ces diverses combinaisons.

Voici les principales conclusions auxquelles arrive l'auteur : Les différentes espèces de caséine se comportent d'une manière différente : la légumine n'est pas altérée et est très-peu soluble dans sa combinaison avec l'oxyde de cuivre; la conglutine éprouve une modification partielle qui se traduit principalement par une élimination d'ammoniaque, et elle devient un peu soluble dans l'eau; la caséine du gluten n'est que peu altérée, mais se dissout notablement dans l'eau. Les composés examinés par l'auteur sont des combinaisons des matières protéiques et d'oxyde de cuivre; il est possible aussi que l'oxyde de cuivre remplace une quantité équivalente d'eau qui se séparerait de la substance protéique.

Pour chaque substance protéique, la quantité d'oxyde de cuivre qui entre en combinaison est nettement limitée.

Ces combinaisons sont facilement décomposées par les acides, qui dissolvent l'oxyde de cuivre et précipitent la substance protéique, si elle n'est pas soluble dans l'acide employé.

Comme les matières protéiques en solution sont pour la plupart précipitées par le sel de cuivre en présence de la potasse et sont transformées en composés peu solubles, on peut arriver à les isoler de liquides complexes et même à les doser quantitativement.

Action du sucre et de l'acide sulfurique sur quelques alcaloïdes, par M. R. SCHNEIDER (1).

L'auteur, ayant remarqué que la morphine produit une belle coloration rouge sous l'influence simultanée du sucre et de l'acide sulfurique, a étendu cette réaction à d'autres alcaloïdes.

Morphine.— Lorsqu'on ajoute à une goutte d'acide sulfurique un mélange intime de morphine et de 6 à 8 part. de sucre, on observe une coloration pourpre très-intense qui, après une demi-heure,

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVII, p. 128. — 1872, n° 9.

passe au violet, puis au bleu vert et finalement au jaune sale. Ces changements de nuances résultent de l'absorption d'humidité, car on les produit instantanément par l'addition d'une goutte d'eau. Cette réaction est d'une grande sensibilité. Pour l'employer à la recherche de la morphine dans une solution, on prend une goutte de celle-ci, on y ajoute du sucre en poudre jusqu'à saturation, puis on verse à côté une goutte d'acide sulfurique; la coloration se produit lorsque les deux gouttes se rencontrent.

Codéine. — On obtient également une coloration pourpre, qui passe au violet, puis au jaune brun. La réaction réussit le mieux par l'addition de quelques gouttes d'acide à un grain de codéine arrosé d'une goutte d'une solution de sucre. Le fragment de codéine s'entoure d'une auréole colorée.

La *narcotine* et la *narcéine* ne produisent pas ainsi de réaction bien caractéristique; elles donnent des colorations brunâtres.

La *quinine* et ses sels produisent une coloration brune; si l'on opère en présence de l'eau, il n'y a aucune coloration; la fluorescence de la quinine est seulement exaltée.

La *strychnine* et la *brucine*, ainsi que l'*atropine*, la *colchicine*, l'*émétine* et la *picrotoxine*, ne produisent rien de caractéristique.

Aconitine. — Lorsqu'on ajoute de l'aconitine à une goutte d'une solution moyennement concentrée de sucre, puis une goutte d'acide sulfurique, on remarque à la surface de séparation une zone d'un beau rose, passant rapidement au violet, puis au brun. Ce caractère est précieux, l'aconitine ne présentant pas d'autre réaction saillante. On pourrait, il est vrai, la confondre avec la codéine et la morphine; on la distingue de cette dernière en ce que le chloroforme et la benzine l'enlèvent à une solution alcaline; de la codéine, en ce que celle-ci se dissout dans l'eau bouillante.

Delphinine. — Tache d'un jaune brun entourée d'une zone d'un vert sale; par l'addition d'une goutte d'eau, le brun passe au vert. Réaction caractéristique.

Chélérythrine. — Coloration brun violet peu stable et peu caractéristique.

Chélidonine. — Quelques grains de cette base, délayés dans une solution concentrée de sucre, donnent au contact d'une goutte d'acide sulfurique une belle coloration d'un rouge violet. Si l'on opère en sens inverse, on n'obtient qu'une coloration brune.

CHIMIE ANIMALE.

Sur les matières colorantes du sang, par M. H. STRUVE (1).

L'auteur a retiré du sang deux matières colorantes très-différentes l'une de l'autre.

L'une, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, forme à l'état sec une masse d'un brun-vert foncé; elle se charbonne sans se boursoufler et laisse des cendres riches en oxyde de fer, légèrement alcalines et renfermant en outre de l'acide phosphorique et de la silice. La solution aqueuse de cette matière est précipitée par les acides; un excès de ceux-ci ne la redissout pas. Traitée convenablement par le sel ammoniac et l'acide acétique, elle ne donne pas de cristaux d'hémine. Ses solutions, même très-étendues, donnent la coloration bleue caractéristique avec la teinture de gayac et l'essence de térébenthine. Examinée au spectroscope, elle donne le spectre qui, d'après M. Preyer, appartient à l'oxyhématine alcaline. Tous les caractères de cette matière colorante la rapprochent de celle que M. Wittich a nommée hématine.

L'autre matière colorante se sépare en cristaux microscopiques d'un bleu noir, dont l'aspect rappelle celui de l'indigo. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et les acides, soluble dans les alcalis, même étendus, avec une couleur brun-rouge. Sa solution dans la potasse n'est pas altérée par l'ébullition; il ne se produit pas d'ammoniaque. Ses solutions alcalines, à une certaine concentration, présentent les mêmes bandes d'absorption que la matière amorphe. L'acide acétique y produit un précipité brun qui, séché et traité par le sel ammoniac et l'acide acétique, donne de beaux cristaux d'hémine.

Les acides concentrés ne dissolvent que peu la matière colorante cristallisée; l'acide sulfurique ne se colore que lentement en jaune verdâtre sans altérer la matière; l'acide azotique se comporte de même; l'eau régale même ne l'altère que par une ébullition prolongée. L'acide acétique cristallisable est sans action. Si l'on fait bouillir la matière colorante avec de l'acide acétique, après y avoir ajouté du chlorure de sodium ou d'ammonium, on obtient une solution limpide d'un brun rouge qui, après refroidissement et éva-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 150.

poration sur un verre de montre, abandonne de magnifiques cristaux d'hémine.

Les cendres de la matière colorante cristallisée sont formées d'oxyde ferrique exempt d'acide phosphorique. Cette matière ne peut être identique qu'au pigment cristallin que M. Virchow a nommé *hématoïdine* et qui, suivant M. Preyer, ne peut être obtenu ni par l'hémoglobine, ni par le sang. L'auteur espère en avoir bientôt assez pour la soumettre à l'analyse. Il a opéré sur le sang de bœuf et de dindon, et le traitement, qu'il ne décrit pas, ne nécessite que l'emploi de l'eau, de l'alcool, de l'éther et de l'ammoniaque, à des températures déterminées. On extrait d'abord le pigment amorphe, puis le résidu, qui peut servir à préparer les cristaux d'hémine, sert à l'extraction du pigment cristallin.

Sur la formation de l'acide sulfurique et de l'urée dans l'économie et sur l'action de la taurine, par **M. E. SALKOWSKI** (1).

Les acides de la bile se dédoublent dans l'intestin en acide cholalique, glycocolle et taurine; le premier passe en grande partie dans les excréments, le glycocolle rentre dans la circulation, où il se transforme en urée. Quant à la taurine, comme on ne la retrouve dans les excréments qu'en très-faible quantité, elle doit donc également rentrer dans la circulation, ce qui s'explique par sa solubilité relativement grande. Il était à croire que le soufre de la taurine s'oxyde et fournit les sulfates alcalins contenus dans l'urine. Les recherches de l'auteur l'ont conduit à des résultats inattendus : 1° l'action différente qu'exerce la taurine sur des classes différentes d'animaux; 2° l'action principale se produisant non dans la circulation du sang, mais dans le canal intestinal.

Chez l'homme et le chien, la taurine introduite dans les aliments est en grande partie éliminée par les urines; l'acide sulfurique de l'urine n'augmente pas, et il ne se produit pas d'acide hyposulfureux. Même avec une dose de 15gr en trois jours, l'élimination par les urines est presque complète. On peut donc affirmer que ce n'est pas à la taurine qu'est due la formation de l'acide sulfurique. Ces expériences n'expliquent pas ce que devient la taurine normale; mais l'auteur n'est pas éloigné de penser qu'elle repasse par le sang dans le foie, où elle reforme de l'acide taurocholique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 637. — 1872, n° 13.

L'action de la taurine sur les herbivores paraît être toute différente, d'après des expériences faites sur les lapins. Si elle est introduite sous la peau, en solution aqueuse, elle se retrouve en grande partie dans l'urine; une portion cependant fournit de l'acide sulfurique. Mais si elle est ingérée dans l'estomac, un quart seulement passé inaltéré dans l'urine; la moitié du soufre contenu dans la taurine se retrouve à l'état de sulfate, et le dernier quart à l'état d'hyposulfite alcalin. On arrive ainsi à quadrupler ou à quintupler la quantité des sulfates contenus dans l'urine.

On peut donc conclure que chez les herbivores l'acide sulfurique contenu dans l'urine est fourni, au moins en partie, par l'oxydation de la taurine de la bile.

Sur la noctilucine, par M. T. L. PHIPSON (1).

L'auteur donne ce nom à un principe qui est la cause de la phosphorescence des poissons morts, des verts luisants, de la scolopendre. Elle paraît être produite aussi par certaines plantes vivantes (*Agaricus*, *Euphorbia*, etc.) et par la décomposition des matières végétales dans des conditions spéciales.

C'est une substance azotée presque liquide, miscible à l'eau, mais non soluble, plus légère que l'eau. Elle est blanche, renferme de l'eau et possède une odeur caprylique. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; les acides et les alcalis la dissolvent facilement et la décomposent. En fermentant, elle dégage une odeur de fromage pourri. Humide, elle absorbe l'oxygène et dégage de l'acide carbonique. Desséchée, elle est en couches minces, translucide, ressemblant à la *mucine* extraite des limaces. Récemment obtenue, la noctilucine est phosphorescente, et ce phénomène est dû à son oxydation à l'air humide. Dans l'oxygène, elle est un peu plus brillante; la présence de l'ozone dans l'air augmente aussi sa phosphorescence.

Dans les animaux phosphorescents, la noctilucine est sécrétée par un agent spécial. La lumière de la noctilucine est presque monochromatique, donnant un spectre visible entre les lignes E et F. Elle est sécrétée en assez grande quantité par le *Scolopendra electrica*, et vers le mois de septembre, on peut, en faisant courir plusieurs de ces myriapodes sur une capsule de verre, en obtenir assez pour observer ses principales propriétés.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 547.

Sur la constitution du phosphate de chaux des os,
par M. O. ÆBY (1).

On sait que l'émail des dents est composé de phosphate dont la formule est $3CaO.PO^5$, et que ce n'est pas le même sel qui entre dans la constitution des os, de la corne et de l'ivoire des dents. On a reconnu que pour 84 °/₀ de phosphate de la formule $3CaO.PO^5$, il y a un excédant de 5 °/₀ de chaux, et qu'il convient d'attribuer à ce sel la formule

$$3(3CaO.PO^5)+CaO.$$

Cet excédant est pour l'émail de 4 °/₀ et se réduit même à 0,8 °/₀, de sorte que ces rapports peuvent être attribués à de simples mélanges.

L'examen de la cendre d'os, même lorsqu'on reconstitue tout le carbonate de chaux au moyen d'un traitement par le carbonate d'ammoniaque, ne conduisant pas à la véritable constitution des os frais, on a étudié les os calcinés par voie naturelle, tels qu'on les rencontre dans l'ivoire fossile des dépôts du diluvium et dans les os de certaines cavernes.

On a reconnu que la diminution de poids qui se produit par une calcination passagère d'os fortement desséchés provient de la perte d'eau et d'acide carbonique, et que ces deux corps sont déjà éliminés à une température à laquelle ni les carbonates de chaux et de magnésie, même en présence de la vapeur d'eau, ne se décomposent.

L'ivoire fossile, qui, calciné en morceaux compactes, ne noircissait en aucune façon, et qui, à l'état pulvérisé, digéré à chaud avec les acides sulfurique et chromique, n'exerçait pas d'action réductrice sur ce dernier, fournit 89 °/₀ de phosphate basique, 2,18 °/₀ d'acide carbonique et 2,42 °/₀ d'eau. Le traitement subséquent par le carbonate d'ammoniaque ne fut pas suivi d'une augmentation de poids; il ne s'était donc pas formé de bases caustiques. En calcinant ensuite fortement et d'une manière prolongée, jusqu'à presque entière destruction du carbonate de chaux, on reconnut que la restitution d'acide carbonique au moyen du carbonate d'ammoniaque était complète.

Ces faits démontrent que l'acide carbonique qui se dégage au-dessous de la température du rouge n'entre pas dans la constitution du carbonate de chaux, mais dans celle du phosphate calcique, qui, en outre de l'excès de chaux, contient de l'eau basique et de l'acide

(1) *Journal für praktische Chemie.* Nouv. sér., t. v, p. 308. — 1872.

carbonique. Ces deux corps sont éliminés au-dessous du rouge et donnent naissance à un phosphate dont la formule empirique est

$$3(3CaO.PO^5)+CaO.$$

On sait que dans les os frais il y a toujours plus d'acide carbonique que dans la quantité correspondante de cendres d'os. Il est donc démontré que la quantité d'acide carbonique des cendres d'os est celle qui correspond au carbonate de chaux mélangé mécaniquement avec le phosphate, et que l'excès d'acide carbonique trouvé dans les os frais fait partie de la constitution du phosphate. Il suit de là que la teneur en gélatine des os, du moment qu'elle se base sur la perte éprouvée par la calcination, est toujours évaluée trop haut.

La perte par la calcination qu'éprouve l'émail frais ne dépasse jamais 3,6 %, et comme il se charbonne fortement, on peut supposer une teneur en substance organique correspondant à peu près à la diminution de poids; on peut admettre que l'émail des dents est un phosphate neutre ne renfermant ni eau basique, ni acide carbonique.

A côté de ces preuves analytiques de la constitution différente des deux phosphates, il y a celles que fournit la métamorphose des os des cités lacustres; souvent l'émail des dents est transformé en *vivianite* de couleur bleu foncé, tandis que la substance dentaire proprement dite se reconnaît nettement à l'absence complète de coloration bleue, et, à la place de phosphate de fer, renferme des carbonates de fer et de manganèse ou leurs produits d'oxydation.

Le carbonate de fer des eaux réagit donc sur le phosphate de l'émail, en donnant du phosphate de fer et du carbonate de chaux, et n'a point d'action sur le phosphate des dents et des os.

Les deux sels se comportent aussi d'une manière différente à l'égard des fluorures en dissolution. On sait que les phosphates peuvent contenir jusqu'à quelques centièmes de fluor et former de nombreuses combinaisons analogues à la phosphorite, sans que le rapport de la chaux à l'acide phosphorique soit altéré. Au contraire, on n'a jamais constaté la présence du fluor dans l'émail; il s'ensuit que la formation d'apatite ou de phosphorite n'est pas déterminée par une simple addition de fluorure de calcium à du phosphate, mais qu'elle est due à une double décomposition des fluorures alcalins avec les phosphates basiques d'un type particulier :

$$3(3CaO.PO^5)+CaO \quad \text{et} \quad 3(3CaO.PO^5)+CaFl.$$

Tous ces faits prouvent qu'il existe des combinaisons basiques particulières qui, probablement aussi dans la nature, déterminent la formation de combinaisons doubles de phosphates et de fluorures. Les gisements de phosphorite, d'oxyde de manganèse et de fer oxydé hydraté étant fréquemment contemporains, et les sels de fer et de manganèse se décomposant facilement avec les phosphates en dissolution, l'auteur y voit un argument de plus en faveur de sa manière de voir; et ce simple fait prouve que dans l'organisme animal une même source peut donner naissance à deux sels de constitution différente, qui se comportent de manière différente aussi vis-à-vis des agents transformateurs.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Nouveau procédé de concentration de l'acide sulfurique, par M. A. de HEMPTINNE (1).

M. Kuhlmann a fait voir, en 1844, que l'acide sulfurique à 66°B. entre facilement en ébullition à 190-195° lorsqu'on abaisse la pression à 3 ou 4 centim. de mercure, et il a concentré cet acide dans des vases de plomb, qui ne sont pas notablement attaqués lorsque la température ne dépasse pas 200 à 205°. M. de Hemptinne a remis ces principes en vigueur et est parvenu à obtenir de l'acide à 66° sans l'emploi de vases de platine ou de verre. Cette concentration se fait par le vide produit par la condensation de la vapeur d'eau dans un grand cylindre communiquant avec une chaudière en plomb, à parois très-épaisses, de manière à pouvoir résister à la pression atmosphérique. Pour augmenter cette résistance, la chaudière est remplie de sphères de grès ou de verre de 3 à 4 centim. de diamètre. La vapeur d'eau qui se dégage passe par un réfrigérant horizontal, puis dans un serpentin et dans un réservoir. On reconnaît que l'acide a atteint la concentration voulue lorsque les thermomètres plongés dans la chaudière de plomb marquent 200 à 205°, et que le manomètre indique une diminution de pression de 70 à 71 centim. de mercure. On laisse alors rentrer l'air et l'on décante l'acide à l'aide d'un siphon en plomb, jusqu'à 10 centimètres du fond de la chaudière. Le siphon conduit l'acide concentré dans des

(1) *Chronique de l'industrie*, p. 206. — Juillet 1872.

récipients où il achève de se refroidir et où il est filtré sur de la ponce, du verre pilé, etc. On peut aussi se contenter de laisser déposer le sulfate de plomb tenu en suspension. De ces récipients, l'acide se rend dans les touries pour être livré au commerce.

Quant aux détails de construction et de manipulations, nous devons renvoyer au travail original.

Procédé d'argenture sur tissus et autres matières (1).

Ce procédé, qui s'emploie en Angleterre, a pour objet l'argenture de toutes sortes de matières végétales, animales ou minérales.

On prépare les deux solutions suivantes : 1° chaux caustique, 2 part.; sucre de raisin ou de miel, 5 part.; acide racémique (ou gallique), 2 part.; eau, 650 part. On filtre et l'on conserve la solution à l'abri de l'air;

2° Nitrate d'argent, 20 part., dissous dans 20 part. d'ammoniaque étendue de 650 part. d'eau.

Au moment d'opérer, on mêle les deux liquides en quantités égales.

Pour argenter la soie, la laine, les cheveux, le lin et autres matières fibreuses, on les lave avec soin, on les immerge un instant dans une solution saturée d'acide gallique, puis dans une solution aqueuse de nitrate d'argent (à 2 °/₀); on recommence cette double immersion jusqu'à ce que l'objet ait pris une légère nuance d'argent. On trempe ensuite dans le mélange des solutions, puis on les fait bouillir dans une solution de crème de tartre, on les lave et on les fait sécher.

Pour les os, la corne, le papier, etc., on peut remplacer les immersions par des applications au pinceau.

Le stuc, la faïence doivent être stéarinés ou vernissés, ou même silicatisés, s'ils sont très-poreux.

Le verre, le cristal, etc. doivent être bien nettoyés à l'eau et à l'alcool, puis plongés dans le mélange; la précipitation de l'argent est terminée après quelques heures. On lave à l'eau distillée, on fait sécher à l'air ou à l'étuve et l'on recouvre d'un vernis.

Pour hâter le dépôt de l'argent, on peut chauffer le bain.

Pour les métaux, enfin, on les décape, on les frotte avec un mélange de cyanure de potassium et de poudre d'argent. On les lave

(1) *Chronique de l'industrie*, p. 62. — 1872, n° 8.

à l'eau et on les plonge alternativement dans les liqueurs 1 et 2 jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment argentés.

Le fer doit être plongé d'abord dans une solution de sulfate de cuivre.

Détermination des proportions des substances végétales dans les eaux potables et insalubres, par M. E. MONIER (1).

Le procédé de l'auteur repose sur l'emploi du permanganate de potasse. On remplit une burette de permanganate au millième (1 milligr. par centim. cube); d'un autre côté, on verse dans un matras 500^{cc} d'eau à essayer, et on la porte à 90° après l'avoir acidulée de 0^{cc},5 d'acide sulfurique. On y verse peu à peu la liqueur titrée jusqu'à coloration persistante. L'oxydation des matières organiques, très-lente vers la fin, est ordinairement terminée au bout d'une heure.

Voici maintenant les quantités de permanganate que décompose 1 litre des eaux suivantes après filtration :

	Milligr.
Eau de la Dhuys	0,5
» de Seine à Bercy	4,5
» » au pont Royal	5,7
» » à Courbevoie	
» » à Clichy (à 500^{m} du collecteur d'Asnières 5,0 à	5,6
» » à Saint-Ouen ... 11,0 à	18,0
» » à Saint-Germain	7,6
» » à Poissy	5,1

En résumé, l'eau de la Dhuys peut être considérée comme très-pure, et l'on pourrait peut-être obtenir de l'eau de Seine s'en approchant avec de l'alumine gélatineuse. La magnésie calcinée retient à peu près complétement les matières organiques, mais elle enlève en même temps tout le carbonate de chaux.

Sur de nouvelles modifications au procédé chlorométrique, par M. G. DAVIS (2).

L'auteur emploie une solution de 13^{gr},95 d'acide arsénieux dans un litre; 10 cent. cubes de cette solution correspondent à 0^{gr},1 de chlore (on dissout l'acide arsénieux dans la soude, on étend d'eau,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 839.
(2) *Chemical News*, t. XXVI, p. 25.

ou sursature par l'acide chlorhydrique et on complète le litre avec de l'eau).

On délaye 5 gr. de chlorure de chaux dans de l'eau, on décante; on met de nouvelle eau qu'on décante de nouveau, après clarification, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait rempli un flacon de 250 cent. cubes.

A 10 cent. cubes de la liqueur arsénieuse, on ajoute une goutte de sulfate d'indigo, puis on y verse le chlorure de chaux à l'aide d'une burette, jusqu'à décoloration. Le nombre de cent. cubes employé, divisé par 500, indique en centièmes la proportion de chlore utile contenue dans le chlorure.

La glycérine est un bon dissolvant de l'acide arsénieux et peut servir à préparer la liqueur normale. On chauffe 13gr,95 d'acide arsénieux finement pulvérisé avec 40 gr. de glycérine pure, jusqu'à dissolution, puis on étend d'eau jusqu'à 1 litre. Cette solution conduit au même résultat que la précédente.

Sur le lavage de la laine avec le verre soluble neutre, par M. BAERLE (1).

On dissout 1 part. de verre soluble neutre dans 40 part. d'eau chaude à 50 ou 57° centigrades; puis on y plonge pendant quelques minutes la laine, on la malaxe avec la main; puis on la rince à l'eau froide ou tiède; elle est alors entièrement blanche et exempte d'odeur. La laine conserve, après ce traitement, sa qualité et reste complétement douce; on peut même, sans altérer sa qualité, prolonger l'action du silicate pendant plusieurs jours.

Pour les laines peignées, il faut d'abord les faire tremper pendant dix minutes dans le bain de 40 part. d'eau à 50 ou 57°, renfermant 1 part. de verre soluble, puis dans un second bain de 80 part. d'eau à 37°, contenant 1 part. de verre soluble. On arrive ainsi à supprimer l'emploi du savon et à obtenir des résultats aussi satisfaisants que par les méthodes antérieurement employées.

On peut encore, en ayant soin de préserver les yeux des moutons, opérer le lavage de la laine sur pied; l'opération ne doit durer qu'une minute avec la lessive, l'excédant de cette dernière étant immédiatement enlevé par des lavages à l'eau tiède.

Enfin, dans la lessive domestique, le verre soluble neutre peut être encore économiquement employé. Dans un bain préparé vingt-quatre heures d'avance et composé de 20 à 30 part. d'eau à 50

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, n° 236. — Août 1872.

ou 57°, et d'une partie de verre soluble neutre, on plonge le linge, on le brasse le lendemain à l'aide d'une masse, on réchauffe le bain, puis on retire le linge. On achève de le blanchir en le passant dans un bain de savon faible, puis dans un dernier bain contenant 1 part. de verre soluble neutre pour 50 part. d'eau à 45 ou 50°, et finalement en le rinçant à l'eau pure.

Sur le caoutchouc d'Australie (coorongite) (1).

On rencontre depuis quelque temps dans le commerce, sous le nom de coorongite, une substance originaire d'Australie et présentant tous les caractères du caoutchouc ordinaire. Son nom vient de la région où on la rencontre en couches assez épaisses recouvrant le sable, sur les bords d'une vaste dépression du sol. D'après les analyses de M. Bernay, cette substance présente la composition d'un hydrocarbure.

Laque de Paris, par M. N. GRÆGER (2).

On dissout 1 partie de gomme-laque dans 3 à 4 p. d'alcool à 92 centièmes, chauffé au bain-marie. On ajoute à cette solution assez d'eau (en général $^1/_3$ du volume de l'alcool) pour qu'il se sépare une masse caillebottée et que le liquide surnageant soit clair. On exprime le caillot dans un linge et l'on filtre à travers du papier. On traite le caillot par une nouvelle quantité d'alcool à 67 centièmes, on l'exprime de nouveau et l'on joint la liqueur à la précédente. On distille alors l'alcool et l'on sèche le résidu au bain-marie; on redissout la résine dans le double de son poids d'alcool absolu, ou marquant au moins 96 à 98°, et l'on aromatise cette solution avec quelques gouttes d'essence de lavande.

On admet généralement que le corps qui se sépare de la gomme-laque est une matière céreuse; en réalité, il constitue un acide gras; celui-ci est soluble à chaud dans l'alcool, l'éther et le pétrole, et s'en sépare de nouveau par le refroidissement; il se saponifie très-bien par les carbonates alcalins et pourrait être employé dans la savonnerie.

(1) *Naturforscher*, 1872, n° 23.
(2) *Deutsche Industrie-Zeitung*, p. 336. — 1872.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'existence d'un alcali organique dans le boldo, par MM. Edme BOURGOIN et Cl. VERNE.

Le boldo est un arbre originaire du Chili, pouvant atteindre 5 à 6 mètres de hauteur, appartenant à la famille des Monimiacées. Il a d'abord été attribué à un laurier, le laurier dioïcus de Dombay. C'est le *Boldoa fragrans* de de Jussieu, le *Ruizia fragrans* de Ruitz et Pavon, le *Pennius fragrans* de Persoz. M. Baillon l'a décrit récemment sous le nom de *Pennius boldus*. Ses feuilles ont une saveur forte, piquante et camphrée. Elles contiennent de l'huile essentielle et un alcali organique que nous proposons de désigner sous le nom de *boldine*.

Voici comment nos recherches analytiques ont été faites :

Des feuilles pulvérisées ont été épuisées par de l'éther lavé dans un appareil à déplacement, traitement qui fournit une teinture très-chargée, aromatique, d'une belle couleur verte. Lorsqu'on soumet ce liquide à la distillation, le thermomètre, après le départ de l'éther, se fixe à 185°, et l'on recueille alors une certaine quantité d'huile essentielle qui rappelle l'odeur de la plante; le thermomètre monte ensuite graduellement jusque vers 230°, température à laquelle il reste quelque temps stationnaire, pour reprendre sa marche ascendante jusque vers 300°.

Ces faits démontrent que l'éther s'empare de produits volatils complexes, en d'autres termes, que l'huile volatile de boldo est un mélange de plusieurs corps, conformément à ce qu'on observe, du reste, dans la plupart des végétaux aromatiques.

Sa poudre, ne cédant plus rien à l'éther, a été épuisée par l'alcool à 90°, contenant en dissolution de l'acide tartrique. On a obtenu à l'évaporation un résidu sirupeux, acide, qui a été agité avec de l'éther lavé, afin d'enlever une matière brune, odorante, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans les acides. Après saturation dans

le bicarbonate de potasse, on a agité de nouveau avec de l'éther, qui s'empare alors d'une matière présentant toutes les réactions caractéristiques des alcaloïdes : c'est la boldine impure.

Pour la purifier, on la reprend par de l'eau acidulée avec de l'acide acétique, et on la précipite par l'ammoniaque ajoutée en léger excès.

La boldine n'existe qu'en petite quantité dans les feuilles sur lesquelles nous avons opéré, environ $\frac{1}{1000}$; de plus, on l'obtient difficilement pure, parce que la matière aromatique citée plus haut, soluble dans les acides, l'accompagne avec une grande persistance.

Le mode opératoire que nous venons de décrire constitue plutôt un procédé de recherches qu'un procédé d'extraction. Après un grand nombre d'essais qui nous ont pris beaucoup de temps et qu'il est inutile de rappeler ici, nous avons adopté la marche suivante :

Des feuilles grossièrement pulvérisées ont été épuisées par infusion avec de l'eau additionnée de 30 grammes d'acide acétique par kilogramme de produit. Le liquide filtré, puis évaporé au bain-marie, a été amené en consistance de miel épais : il est acide et renferme, outre l'alcaloïde et un peu de matières aromatiques, une grande quantité d'acétate de chaux. Quand on remplace l'acide acétique par de l'acide citrique, l'alcool y fait naître un volumineux précipité de citrate de chaux; avec l'acide sulfurique, il se forme un abondant dépôt de sulfate de chaux. Ces faits indiquent dans les feuilles la présence, en forte proportion, d'un sel calcaire.

L'opération est terminée comme à l'ordinaire, c'est-à-dire qu'après un lavage à l'éther, on sature par le bicarbonate alcalin, et l'on enlève l'alcaloïde au moyen de l'éther. Celui-ci, à l'évaporation, laisse un résidu qui est repris par de l'acide acétique étendu, puis précipité par de l'ammoniaque. Il est ordinairement nécessaire de répéter une seconde fois ce traitement pour débarrasser l'alcaloïde d'une petite quantité de matière jaune.

La boldine est très-peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique cependant une réaction alcaline et une saveur manifestement amère. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les alcalis caustiques, sensiblement soluble dans la benzine cristallisable. En solution dans les acides, elle précipite par l'ammoniaque, par l'iodure double de mercure et de potassium, donne avec l'eau iodée un précipité brun marron.

L'acide azotique concentré la colore immédiatement en rouge; même coloration à froid avec l'acide sulfurique.

La faible quantité d'alcaloïde contenue dans la plante, ainsi que la difficulté d'obtenir un produit pur, ne nous permet pas pour le moment des détails plus complets sur la boldine. Cet alcaloïde paraît susceptible de cristalliser, et lorsque nous l'aurons obtenu dans cet état, nous déterminerons sa composition et sa formule. Nous continuons nos recherches dans cette direction.

Nouvelles expériences sur les causes de la déperdition du sodium dans la préparation de la soude par le procédé Leblanc, par M. A. SCHEURER-KESTNER.

Par mes recherches précédentes (1), j'ai démontré que la majeure partie des pertes de sodium qu'on éprouve pendant la transformation du sulfate de sodium en carbonate dissous, doit être attribuée principalement à la formation d'un composé insoluble ou peu soluble de sodium, qui est retenu dans les *marcs de soude*.

Mes nouvelles expériences montrent sur quel point le chimiste doit porter son attention, pour réduire à sa limite extrême la perte provenant de ce chef.

S'il est important d'obtenir de la soude brute poreuse, se laissant facilement pénétrer par l'eau, il est plus important encore d'éviter dans le mélange destiné à être transformé en soude brute, un excès trop considérable de calcaire. Cet excès combiné avec celui du charbon, qui sert de corps réducteur, a pour but de produire vers la fin de la fusion du mélange, un dégagement d'oxyde de carbone qui boursoufle la masse et lui donne la porosité utile lorsqu'elle est refroidie. La présence d'une certaine quantité de chaux dans la soude brute a pour effet de retarder la formation de sulfures solubles pendant la dissolution, comme l'a démontré M. Kolb, et permet d'obtenir des produits plus blancs. Il faut donc introduire le calcaire dans le mélange, en suffisante quantité pour remplir les deux buts indiqués; mais les expériences que j'ai entreprises font voir que plus on emploie de calcaire, plus on augmente la déperdition du sodium à l'état insoluble dans les marcs. De la quantité de carbonate de calcium employée dépendent donc et la qualité des produits obtenus et leur rendement, en sens inverse l'un de l'autre.

Les premières conditions à remplir pour obtenir un produit perméable à l'eau consistent à employer un excès de calcaire avec excès

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXX, p. 1352. — *Bulletin de la Société chimique*, année 1870.

de charbon et à atteindre, sans toutefois la dépasser, la chaleur nécessaire à la réduction du carbonate de calcium. C'est cette réaction seule qui donne naissance au dégagement d'oxyde de carbone; et elle ne commence que lorsque le sulfate de sodium a été lui-même décomposé et transformé en carbonate.

Lorsque la soude brute a été préparée avec les précautions voulues, elle se dissout assez facilement dans l'eau, à laquelle elle abandonne ses principes solubles; mais les marcs retiennent une plus ou moins grande quantité de sodium à l'état insoluble : de là des résultats variables dans la préparation industrielle des *sels de soude*.

Les analyses de marcs qui ont été publiées par différents auteurs montrent qu'ils renferment des proportions très-variables de sodium; mais on remarque que ces variations dépendent surtout de la proportion de calcaire employé.

Les essais suivants ont porté sur des échantillons prélevés sur les bacs mêmes de la lixiviation et représentant environ 4000 kilogrammes de marcs. Pour faciliter les prises d'essai, les marcs ont été préalablement broyés; les échantillons ont été prélevés sur la masse ainsi réduite en pâte liquide.

J'ai fait deux séries d'expériences, avec des quantités minima et maxima de calcaire :

Première série : soude brute faite avec 95 gr. de calcaire pour 100 de sulfate de sodium.

	Sulfate de sodium obtenu avec 10gr de marcs secs.	Sodium calculé pour 100p de marcs secs.
I.	0,127	0,41
II.	0,108	0,35
III.	0,126	0,41
IV.	0,120	0,39
V.	0,115	0,38
Moyenne	0,119	0,39.

Ces nombres comprennent à la fois le sodium insoluble et les petites quantités de sodium soluble que les marcs renferment encore.

Deuxième série : faite avec 112 gr. de calcaire pour 100 de sulfate de sodium.

	Sulfate.	Sodium.
I.	0,440	1,30
II.	0,410	1,28
III.	0,440	1,30
IV.	0,500	1,54
V.	0,460	1,41
Moyenne	0,450	1,36.

On voit donc que l'emploi d'une quantité plus considérable de calcaire correspond à la présence d'une plus grande proportion de sodium dans les marcs.

Dans le but de faire ressortir davantage l'influence du calcaire, j'ai analysé les marcs de la soude brute préparée avec différentes proportions de cette substance. Les essais ont été faits comme précédemment; seulement l'opération de la lixiviation a eu lieu en petit. Les dissolutions faites en petit ne ressemblent pas absolument à celles des bacs de lixiviation; mais comme il ne s'agissait que d'une comparaison entre les différents échantillons de soude brute, il n'y avait pas d'inconvénient à opérer en petit, les conditions se trouvant être les mêmes pour tous les échantillons. Voici les résultats obtenus :

Calcaire employé pour 100gr de sulfate.	Sulfate de sodium obtenu avec 10gr de marcs.	Sodium insoluble pour 100gr de marcs.
98	0,192	0,59
102	0,280	0,86
107,5	0,430	1,27
111	0,440	1,30.

La teneur des marcs en sodium croît donc proportionnellement avec le calcaire employé pour la préparation de la soude brute; en d'autres termes, elle est proportionnelle à la chaux caustique que renferme la soude brute; car la plus grande partie du carbonate est transformée en oxyde pendant la cuisson. Du reste, la tendance qu'a l'hydrate de calcium d'absorber certains composés sodiques a déjà été remarquée dans d'autres cas. Lorsqu'on prépare de la soude caustique en décomposant par l'hydrate de calcium une dissolution de carbonate de sodium, il est impossible de retirer, par simple lavage, tout le sodium contenu dans le dépôt; celui-ci en retient des quantités sensibles à l'état insoluble. Cependant cette action absorbante n'appartient pas à l'hydrate lui-même; car en le faisant bouillir dans une dissolution de soude caustique, il ne retient que des quantités minimes de sodium. Un kilogr. de dissolution d'hydrate de sodium, ayant 1,12 de densité, a été mis en ébullition avec 500 gr. d'hydrate de calcium. Le dépôt a été séparé de la dissolution et lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage, ne renfermant plus de sodium, ait le titre d'alcalinité de l'eau de chaux. 10 gr. de ce résidu ont produit, après dissolution dans un acide, précipitation des sels de calcium par de l'oxalate d'ammoniaque, 0gr,040 de sulfat

de sodium. Ces résidus renfermaient donc 0,13 de sodium pour 100 parties de substance sèche.

Le dépôt provenant de la décomposition d'une dissolution de carbonate de sodium par de l'hydrate de calcium pareil à celui de l'essai précédent, lavé et analysé de la même manière, a donné, dans deux expériences, les résultats suivants :

I. 10gr du dépôt desséché ont produit 1gr,600 sulfate de sodium.
II. 10gr » » » 1gr,520 » »

Ces nombres correspondent à 4,95 et 4,75 de sodium pour 100 parties de dépôt.

Il est donc démontré que lorsqu'on met l'hydrate de chaux en présence d'une dissolution de carbonate de sodium, le résidu insoluble qui renferme tout le calcium et tout l'acide carbonique retient une quantité assez considérable de sodium, que les lavages sont impuissants à lui enlever.

Le même fait se présente lorsqu'on dissout la soude brute. Celle-ci renferme de la chaux caustique qui s'hydrate; on se trouve alors dans les conditions de l'expérience qui précède. Il est donc tout naturel que plus on a employé de calcaire pour sa préparation (c'est-à-dire plus la soude brute renferme de chaux), plus les résidus absorbent de sodium.

J'ai dit en commençant que la quèstion de la porosité de la soude brute, si importante au point de vue de son rendement en sels solubles, l'est cependant moins que celle de la proportion de calcaire employé. C'est ce que montrent les essais suivants.

Les expériences ont porté sur deux qualités de soude brute, faites avec les mêmes matières premières, mais dont l'une était poreuse et l'autre dense.

La lixiviation a eu lieu en grand, pour la première série d'essais. Dans la seconde, elle a eu lieu au laboratoire, avec les deux échantillons préalablement broyés. Ce second mode de lixiviation avait pour but de donner aux échantillons le même aspect physique; de supprimer, par conséquent, les différences de porosité.

Les marcs de la lixiviation faite en grand, sur la soude simplement concassée, renfermaient : pour l'échantillon de la soude poreuse, 1,44 de sodium sur 100 parties; pour celui de la soude dense, 1,97. La différence entre les deux soudes est de 36,5 °/₀

Quant aux échantillons pulvérisés et traités par l'eau au laboratoire, leurs marcs renfermaient à peu près la même quantité de

sodium : 0,85 et 0,80 pour 100 parties. Ainsi la différence de 36,5 °/₀ entre les deux marcs, quant à leur contenance en sodium, était due à la différence de porosité ; mais nous avons vu ces différences monter jusqu'à 120 °/₀ lorsqu'on compare des marcs faits avec peu de calcaire à ceux pour lesquels on a employé un grand excès de cette substance. Il résulte de l'ensemble de ces expériences, les règles suivantes qu'il faut suivre, si l'on veut obtenir le meilleur rendement en sels solubles, conjointement avec la conservation de leur blancheur.

Il faut employer un excès de calcaire suffisant pour assurer la blancheur des produits, mais aussi limité que possible, le calcaire faisant baisser le rendement en sels solubles. Il faut, en second lieu, que la température de la soude brute en fusion ait été suffisante pour amener la réduction du carbonate de calcium par le charbon, afin que le dégagement d'oxyde de carbone, ayant lieu encore pendant le refroidissement de la masse, transforme le produit en une matière poreuse et facilement pénétrable par l'eau.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur l'affinité de l'hydrogène pour les métalloïdes, par M. J. THOMSEN (1).

L'auteur, en raison de l'importance capitale du sujet, a fait de nouvelles déterminations thermochimiques sur l'affinité de l'hydrogène. Ces données doivent, en effet, être connues avec beaucoup de précision, car elles entrent dans une foule de calculs de thermochimie.

I. CHLORE. — La chaleur dégagée par la combinaison de Cl + H

(1) Deutsche chem. Gesellschaft, t. v, p. 769. — 1872, n° 15.

est de 22001^{cal}, si l'on admet les équivalents de M. Stas ($Cl = 35,457$ et $H = 1,0025$). Avec les équivalents ordinaires, la différence est de 6^{cal}. La chaleur de dissolution de HCl dans l'eau (400 molécules d'eau pour 1 de HCl) est de 17314^{cal}.

II. Brome. — La chaleur de combinaison a été déduite de celle qui est mise en liberté par l'action de Cl sur KBr. Elle a été trouvée égale à 8440^{cal}. La dissolution de HBr dans l'eau produit 19207^{cal}.

III. Iode. — On a trouvé de même pour la chaleur dégagée par l'affinité de l'iode pour l'hydrogène -6037^{cal}. Chaleur d'absorption de IH par l'eau $= 19207^{cal}$.

IV. Oxygène. — Déterminations antérieures : 68357^{cal}.

V. Soufre. — La chaleur de combinaison a été déduite de celle qui est dégagée par l'action de l'iode, en solution iodhydrique, sur l'hydrogène sulfuré. Si du nombre trouvé, 21830^{cal}, on déduit la chaleur de combinaison de IH, plus celle résultant de l'absorption de IH par l'eau, soit 13171, on obtient la chaleur de combinaison $S, H^2 = 4512^{cal}$. Comme le soufre séparé de la réaction ci-dessus est du soufre mou, il faut faire subir une petite correction au nombre précédent pour le rapporter au soufre prismatique.

VI. Azote. — Le chlore, en agissant sur une solution aqueuse d'ammoniaque, dégage 39871^{cal}. La chaleur de neutralisation de HCl par AzH^3 est de 12270 calories; de l'affinité du chlore pour l'hydrogène, on déduit celle de l'hydrogène pour l'azote dans l'eau ammoniacale : 35142^{cal}; d'où il faut déduire la chaleur de dissolution de AzH^3, soit 8435^{cal}. On trouve ainsi que $Az, H^3 = 26707$. De ce nombre et de la chaleur de combinaison de l'ammoniaque avec les hydracides, plus la chaleur d'absorption des sels ammoniacaux par l'eau, on déduit pour la chaleur de formation des sels ammoniacaux solides, en partant de leurs éléments :

$$(Az, H^4, Cl) = 90610 \text{ cal.}$$
$$(Az, H^4, Br) = 80170 \text{ »}$$
$$(Az, H^4, I) = 64130 \text{ »}$$

VII. Carbone. — La chaleur de combinaison avec l'hydrogène a été déduite de celle dégagée par la combustion des hydrocarbures :

a. Gaz des marais. A l'aide des déterminations antérieures (Dulong, Andrews, Favre et Silberman), on trouve que l'union du carbone avec H^4 est exprimée par 20420 calories.

b. Éthylène. La chaleur de combustion = 335800 calories, soit 11943 par gramme d'éthylène. Si l'on en retranche la chaleur dégagée par la combustion du carbone et de l'hydrogène, on trouve pour (C^2, H^4) le nombre -10880^{cal}.

c. Acétylène. Chaleur de combustion $= 310570^{cal}$, soit 11945 par gramme. On en déduit, d'après l'équation :

$$(C^2H^2, O^5) = 2(C, O^2) + (H^2, O) - C^2H^2,$$

pour (C^2, H^2), le nombre -55010^{cal}.

On peut déduire de ces nombres la proposition suivante : *L'affinité de l'hydrogène dans les combinaisons saturées est positive pour les métalloïdes placés en tête des quatre groupes naturels; elle diminue dans ces groupes à mesure que le poids atomique s'élève, et devient négative pour les termes les plus élevés.* C'est ainsi qu'elle est négative pour l'iode, négative aussi pour le sélénium (Hautefeuille), et, selon toute apparence, pour l'arsenic et l'antimoine. Dans le groupe du carbone, cette affinité est déjà négative pour le second terme, le silicium.

Les phénomènes les plus intéressants que fassent ressortir les chiffres ci-dessus sont ceux relatifs au carbone. Ainsi on a

$$(C^2, H^2) = -55010$$
$$(C^2, H^4) = -10880$$
$$(C\ , H^4) = +20420.$$

L'affinité de H pour C dans l'acétylène est *négative*, mais la fixation de nouveaux atomes d'hydrogène produit un *dégagement* de chaleur. L'auteur donne à ce fait l'explication suivante :

Le carbone, tel qu'il se présente dans le charbon, le graphite ou le diamant, se trouve dans un état passif dont il faut le faire sortir avant de le faire entrer en combinaison avec d'autres corps; or il faut pour cela l'intervention d'une certaine force. Cette force ne peut être évaluée exactement avec les données actuelles, mais on peut estimer qu'elle équivaut à 70000 calories par atome de carbone. C'est cette quantité de chaleur qu'il faut faire intervenir pour rendre le carbone actif. On sait, en effet, que le carbone ne se combine directement à aucun corps sans l'intervention d'une température élevée. C'est alors seulement que le carbone entre en action avec son affinité spécifique. L'augmentation de chaleur spécifique du carbone à des températures élevées (Weber) semble également indiquer que l'état moléculaire du carbone a besoin d'être modifié avant de pouvoir exercer son affinité.

Sur la dissociation des sels ammoniacaux et de quelques acétates en dissolution, par **M. H. C. DEBBITS** (1).

M. Fittig a montré que la dissolution du sel ammoniac est décomposée par l'ébullition. L'auteur a constaté ce fait pour d'autres sels ammoniacaux : le sulfate, l'oxalate et l'acétate. Cette dissociation peut même se produire à la température de 0° sous l'influence d'un courant d'hydrogène pur. M. Fittig croyait qu'il ne se produit pas d'acide chlorhydrique par l'ébullition du sel ammoniac; l'auteur a toujours pu constater la présence de cet acide dans le liquide distillé. Avec l'azotate, le sulfate et l'oxalate, on ne trouve pas d'acide dans le produit distillé.

La quantité d'ammoniaque libre contenue dans le liquide distillé est proportionnelle à la concentration de la solution employée. Cependant la quantité d'eau en présence ne paraît pas être sans influence. Ainsi, 1 partie de sel ammoniac dissous dans 200^{cc} d'eau a donné, dans 150^{cc} de liquide distillé, une quantité d'ammoniaque libre correspondant à 0,35 °/₀ de sel ; la même quantité de sel dissoute dans 800^{cc} a donné dans 750^{cc} une quantité d'ammoniaque libre correspondant à 0,97 °/₀ de sel. Le même fait s'est reproduit pour tous les sels expérimentés.

Le bisulfate, le bioxalate et le quadroxalate d'ammoniaque fournissent bien par l'ébullition de l'ammoniaque libre, mais en quantité si faible qu'elle n'a pu être dosée.

L'auteur a fait des expériences analogues sur quelques acétates. Pour calculer la quantité de sel (acétate ou sel ammoniacal) qui se trouve à l'état de dissociation dans la solution, l'auteur détermine la quantité d'ammoniaque ou d'acide acétique mis en liberté dans les premières portions du liquide distillé, puis après quelque temps, et pose l'équation $E = Aa \log. \text{Nep.} \frac{b}{b-e}$, dans laquelle a représente la quantité d'ammoniaque ou d'acide acétique mis en liberté, et b la quantité d'eau au commencement de l'expérience, E la quantité d'ammoniaque ou d'acide acétique libre, et e la quantité d'eau après quelque temps de distillation, enfin A une constante que donne une formule analogue $\log \frac{a-E}{a} = A \log \frac{b-e}{b}$ pour un mélange

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 820. — 1872, n° 15. M. Gernez a déjà constaté des faits anologues à ceux mentionnés de ce mémoire, *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 606.

d'eau et d'ammoniaque ou d'acide acétique. Pour l'acide acétique, cette constante est 0,64, et pour l'ammoniaque, 14,4. On trouve ainsi pour les quantités des sels suivants qui sont dissociés par l'ébullition de leur solution :

Acétate de sodium....	0,14 %	à 100-102°
» de baryum....	0,064 »	à 100-101°5
» de plomb.....	5,0 »	à 100°
» d'argent......	0,72 »	à 100°
Chlorure d'ammonium.	0,062 »	à 100°
Azotate »	0,072 »	à 100°.
Sulfate »	1,1 »	à 100°.
Oxalate »	6,7 »	à 100°.
Acétate »	7,6 »	à 100°.

Pour les sels ammoniacaux dont les acides distillent avec l'ammoniaque, ces chiffres ne doivent être considérés que comme des maxima.

Sur le spectre de l'azote, par M. A. SCHUSTER (1).

Depuis les expériences de MM. Pluecker et Hittorf sur les spectres multiples, on avait admis que l'azote, suivant les conditions, donne deux spectres différents : un spectre de bandes ou spectre primaire, et un spectre de lignes ou spectre secondaire. Ce résultat a été confirmé d'une manière évidente dans ces derniers temps par les expériences de M. G. Salet. L'auteur cherche à démontrer par des expériences que l'azote n'a qu'un spectre, *celui de lignes;* que le spectre de bandes appartient à un *oxyde de l'azote*. Il avance que ce spectre ne s'observe pas quand on emploie de l'azote entièrement privé d'oxygène. Il s'est assuré, en effet, que l'azote, préparé par un des moyens ordinaires, renferme toujours des traces d'oxygène. Pour faire ses expériences, l'auteur place dans un tube de Geissler quelques fragments de sodium, et, après avoir introduit de l'azote préparé par un des moyens ordinaires, il fait le vide dans le tube jusqu'à 1,5, à 2 millimètres. Lorsqu'on fait passer l'étincelle dans un pareil tube, on observe le spectre de bandes; mais vient-on à chauffer le sodium, la lumière émise par le tube devient blanc bleuâtre en même temps qu'elle diminue d'intensité, et son spectre est le spectre de lignes, comme celui de l'azote.

Il est impossible d'obtenir avec un pareil tube à azote, privé

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVII, p. 106. — 1872, n° 9.

d'oxygène par le sodium, un autre spectre que celui de lignes; mais dès qu'on introduit un peu d'air dans le tube, le spectre de bandes apparaît immédiatement.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de quelques métaux sur le ferricyanure de potassium, par **M. R. BŒTTGER** (1).

On admet en général qu'un des caractères saillants de l'hydrogène naissant (celui de l'électrolyse de l'eau) et de l'hydrogène occlus dans le palladium est de réduire la solution de ferricyanure à l'état de ferrocyanure. Or, ce caractère n'est pas spécial à l'hydrogène. En effet, le palladium seul, non chargé d'hydrogène, produit la même réduction, ainsi que plusieurs autres. D'autres métaux sont également dans ce cas. Il suffit d'introduire pendant dix minutes, à la température ordinaire et à l'abri de la lumière, une lame de palladium dans une solution de ferricyanure de potassium (à 0,5 °/₀) pour que celle-ci donne avec le chlorure ferrique la réaction du ferrocyanure. Le thallium, le magnésium, l'arsenic produisent la même réduction. Les métaux suivants sont au contraire indifférents : platine, zinc, aluminium, cadmium, cuivre, indium, plomb, cobalt, argent, mercure, étain, bismuth, antimoine, tellure, manganèse et fer.

Sur le chlorure de carbone, par **M. K. HOCH** (2).

Dans la préparation du protochlorure de carbone C^2Cl^4 par déchloruration du sesquichlorure C^2Cl^6, on obtient un composé qui a déjà fait l'objet de plusieurs recherches, et qui paraît être du protochlorure de carbone dont un atome de chlore est remplacé par de l'hydrogène.

Ce composé donne, par l'action de l'acide nitrique fumant, un dérivé doué d'une odeur éminemment désagréable. L'auteur a cherché à obtenir ce dérivé en partant du protochlorure de carbone lui-même.

Le chlorure de carbone sec est ajouté goutte à goutte à un mélange, maintenu froid, d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant.

(1) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCVI, p. 155.
(2) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. VI, p. 95. — 1872, n° 12.

On obtient ainsi un liquide jaunâtre d'une odeur très-désagréable, provoquant des maux de tête, et se décomposant par l'eau. Il est soluble dans l'éther. La potasse le décompose, et si l'on refroidit à —25°, on obtient de fines aiguilles.

Ce nitrochlorure de carbone s'unit au brome, en tubes scellés, à 140°, en donnant une masse cristalline $C^2Cl^3(AzO^2)Br^2$, soluble dans l'éther, moins bien dans l'alcool, d'une odeur irritante, se décomposant déjà à 120°.

Le nitrochlorure, chauffé à 115° (si l'on chauffe plus fort, il y a explosion) avec du peroxyde d'azote, s'y combine, et l'on obtient une bouillie cristalline. Ce nouveau corps paraît renfermer $C^2Cl^3(AzO^2)^3$ et constituer du trichloronitréthane.

Sur l'éther cyanoxycarbonique, par M. A. WEDDIGE (1).

Ce composé s'obtient facilement par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'oxaméthane. On chauffe dans de petites cornues 3 parties d'anhydride phosphorique avec 2 parties d'oxaméthane. Le produit distillé, débarrassé d'oxaméthane par un lavage à l'eau, puis séché et distillé, constitue un liquide bouillant sans décomposition à 115-116° et ayant pour formule $\begin{matrix} CAz \\ | \\ COOC^2H^5 \end{matrix}$. C'est un liquide incolore et mobile, d'une odeur éthérée et piquante, insoluble dans l'eau, qui le décompose lentement suivant l'équation

$$(CAz)COOC^2H^5 + H^2O = CAzH + CO^2 + C^2H^5.OH.$$

Traité par l'ammoniaque alcoolique, il s'échauffe, et, après évaporation, on obtient de larges prismes, qui sont probablement l'amide correspondante. L'auteur poursuit l'étude de ces dérivés.

Recherches sur le bromure de vinyle, par M. E. FUCHS (2).

M. Kolbe a émis l'hypothèse que l'acide cinnamique est de l'acide vinylbenzoïque et le styrol de la vinylbenzine

$$C^6\begin{cases}(CH) \\ C^2H^3 \\ H^5.\end{cases}$$

Cette manière de voir n'est appuyée par aucun fait bien établi. Si le styrol était de la vinylbenzine, on devrait pouvoir le produire par l'introduction du groupe vinylique dans la benzine. C'est dans

(1) *Journal für praktische Chemie*. Nouvelle série, t. VI, p. 117. — 1872, n° 13.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 765. — 1872, n° 15.

ce but que l'auteur a voulu faire agir le sodium sur un mélange de bromobenzine et de bromure de vinyle.

La bromobenzine fut préparée par la méthode de M. Fittig. Elle bouillait entre 152 et 156°. Le bromure de vinyle fut préparé par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'éthylène pur; il fut reçu dans de l'éther anhydre, et son poids fut calculé d'après la quantité de bromure d'éthylène employé. Pour 20 gr. de bromure de vinyle on employa 29gr,3 de bromobenzine, et on traita le mélange par 8 gr. de sodium en menus morceaux. La réaction ne s'établissant pas dans un mélange réfrigérant, on chauffa à 10-12°. La réaction devint alors très-vive, et il fallut refroidir. Il se dégagea du bromure de vinyle inaltéré et des vapeurs d'éther, tandis que le résidu ne renfermait que du diphényle comme produit de transformation.

La réaction se passa d'une manière analogue lorsqu'on opéra en tubes scellés, en l'absence d'éther, à 60°, à 100° et à 110°. On ne peut donc pas par ce moyen introduire de vinyle dans le noyau benzine.

L'auteur a aussi étudié l'action du sodium sur le bromure de vinyle seul. Dans le traité de chimie de Gerhardt, t. II, p. 214, il est dit que le potassium décompose ce bromure à chaud, avec ignition, ainsi que le chlorure de vinyle (p. 216) qui donne lieu à une production de charbon et d'un peu de naphtaline.

Du bromure de vinyle fut enfermé dans un tube avec du sodium et abandonné à la température ordinaire; il n'y eut pas d'action. On chauffa alors à 110°; après deux jours il s'était formé du bromure de sodium, et à l'ouverture du tube il se dégagea tumultueusement des gaz paraissant être un mélange d'acétylène, d'éthylène et d'air :

$$2(C^2H^3Br) + Na^2 = C^2H^2 + C^2H^4 + 2NaBr.$$

Sur quelques combinaisons organiques préparées d'après une méthode nouvelle, par M. F. PFANKUCH (1).

SUR LE CYANOFORME ET L'ACIDE MÉTHINTRICARBONIQUE. — En faisant agir du cyanure d'argent sur du chloroforme, l'auteur n'a obtenu que de faibles quantités de cyanoforme pur, qui, après l'évaporation du chloroforme, restait à l'état de petites aiguilles. En chauffant à 120° pendant quelque temps du cyanure de mercure

(1) *Journal für praktische Chemie.* Nouv. série, t. VI, p. 97. — 1872, n° 13.

ec de l'iodoforme en présence de l'alcool, il y a décomposition mplète ; on obtient un composé dont la formule est

$$(CH(CAz)^3)^2(HgI^2)^3,$$

qui représente une combinaison de cyanoforme et d'iodure de ercure. Ce corps cristallise dans l'alcool et est soluble dans l'éther; se décompose en présence de l'eau en fournissant un dépôt d'iodure de mercure rouge.

En traitant le composé iodé d'une manière suivie par du sulfure 'ammonium, il se forme du sulfure de mercure et

$$CH(CAz)^3(H^4AzI)^3,$$

facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther et cristallisant en petits cubes très-déliquescents.

Le cyanoforme se combine également avec d'autres iodures en formant des sels doubles qui le plus souvent cristallisent bien. Il n'a pas été possible de préparer le cyanoforme pur à cause de sa grande affinité pour l'iode. Si, après avoir éliminé le mercure, on traite le résidu par l'hydrate de potasse ou l'oxyde d'argent, il se forme toujours de l'ammoniaque, et à la place du cyanoforme on trouve un sel de l'acide méthintricarbonique.

C'est en faisant réagir en tube scellé le chloroforme sur le cyanure de potassium qu'on peut obtenir le cyanoforme $CH(CAz)^3$; il faut avoir soin de pulvériser finement le cyanure de potassium, d'employer peu d'alcool et de ne pas s'écarter d'une température comprise entre 120 et 130°. Il se forme de l'acide cyanhydrique; on sépare le cyanoforme des chlorure et cyanure de potassium au moyen de l'alcool absolu. Il est facilement soluble dans ce dernier véhicule, ainsi que dans le chloroforme; lorsqu'on évapore rapidement, il se présente sous la forme d'une masse d'un blanc jaunâtre, sans structure cristalline; mais par une évaporation lente on l'obtient à l'état de petites aiguilles.

Son odeur est caractéristique sans être précisément agréable.

Le cyanoforme se dissout peu dans l'éther.

On prépare l'acide méthintricarbonique $CH(COOH)^3$ en traitant le cyanoforme par la soude caustique ou par l'acide chlorhydrique; on opère en chauffant au bain-marie et en faisant usage d'un réfrigérant ascendant.

Si on se sert de soude, il se dégage de l'ammoniaque; on ajoute de l'acide sulfurique pour isoler l'acide méthintricarbonique, on

extrait par l'éther et on obtient après évaporation de celui-ci de petites aiguilles cristallines un peu colorées en jaune. On purifie par le charbon animal, on fait cristalliser dans l'éther et on abandonne au-dessus de l'acide sulfurique.

L'acide méthintricarbonique est très-acide et se combine avec les bases les plus énergiques en donnant des sels bien cristallisés. Sa solution aqueuse de concentration moyenne, traitée par la soude, abandonne immédiatement le sel neutre en lamelles brillantes.

Le sel de baryte est en petits cristaux presque insolubles dans l'eau ; le sel d'argent obtenu par la réaction du sel de soude sur le nitrate d'argent est amorphe.

NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE. — Lorsqu'on fait fondre un mélange de phénate et de benzoate de potassium, il se forme du diphényle, en vertu de l'équation :

$$C^6H^5OK + C^6H^5COOK = (C^6H^5)^2 + COO^2K^2.$$

On peut employer aussi les sels de soude.

Par suite d'une réaction secondaire, il se produit de la benzine.

La quantité de diphényle produite n'est pas insignifiante ; elle dépend de l'état de siccité des substances employées, et principalement des proportions des deux sels. L'influence des masses est sensible aussi ; plus il se forme de carbonate alcalin, plus le phénate se scinde facilement ; on fait donc bien de prendre une quantité de benzoate supérieure à celle qu'exige la théorie ; toutefois il ne faut pas dépasser le double, il se produirait de la benzophénone qui rendrait difficile la purification du diphényle.

Par la distillation d'un mélange d'acétate et de phénate de potassium, on obtient du toluène en même temps qu'un corps cristallisé, d'un point d'ébullition très-élevé, que l'auteur n'a pas encore étudié.

Un mélange d'éthylate de sodium et de benzoate de potassium, additionné de pierre-ponce ou de sable, fournit comme produit principal de l'éthyle-benzine.

Le valérate de potassium mélangé avec du phénate de potassium fournit de l'isobutyle-benzine bouillant à 160°.

L'acide monochlorobenzoïque préparé au moyen d'acide benzoïque, de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, et uni à la chaux, donne, lorsqu'on le chauffe avec du phénate de potassium, du diphényle monochloré bouillant à 89°.

L'acide nitrobenzoïque obtenu avec l'acide benzoïque, le nitre et

l'acide sulfurique, et combiné avec la chaux, fournit, lorsqu'on le distille avec le phénate de potassium, du diphényle mononitré. Dans ce cas, il est essentiel de faire intervenir une grande quantité de sable ; il se forme de la nitrobenzine.

Le diphényle mononitré fond à 86° et est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sa solution alcoolique précipitée par l'eau le fournit sous forme de lamelles rappelant le diphényle ; mais si l'on évapore lentement le dissolvant, il cristallise en prismes allongés blancs ne jaunissant pas à l'air. Son odeur est intense, mais non désagréable.

Le tribromophénate de potassium distillé avec de l'acétate de potassium fournit du toluène tribromé qui est blanc et cristallise en petites aiguilles. L'alcool bouillant le dissout facilement, l'éther peu. Il fond à 150°.

L'oxalate et le phénate de potassium réagissent l'un sur l'autre suivant l'équation

$$2\,(C^6H^5OK)+\left\{\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}\right\}=(C^6H^5)^2+2CO^3K^2.$$

Le succinate de chaux chauffé avec du phénate de potassium donne principalement du toluène ; il n'a pas été possible d'obtenir du diphényle. Il se forme en même temps un composé cristallisant en fines aiguilles et possédant une odeur agréable, mais dont la constitution n'a pas encore été fixée.

La formation du toluène porte l'auteur à penser que la formule de l'acide succinique pourrait bien être

$$\begin{matrix}(CH^3)\\(CH)\left(\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right)\end{matrix}, \quad \text{au lieu de} \quad \begin{matrix}CH^2(COOH)\\CH^2(COOH)\end{matrix}.$$

Action du soufre sur divers sels organiques. — Lorsqu'on chauffe du soufre et du benzoate de potassium mélangés dans la proportion de leurs équivalents, il se forme, en outre de la benzine et de la benzophénone, du tolane. En employant du benzoate de baryum et un excès de soufre, il se forme du tolane en plus grande quantité ; il se produit aussi du sulfure de tolane. Pour isoler le tolane, on traite par l'éther, qui ne dissout pas de soufre ; ensuite on chauffe la solution éthérée sous pression avec de la tournure de cuivre, et on distille à la fin sur du plomb précipité galvaniquement, pour enlever les dernières traces de soufre.

Le mieux cependant est de mélanger intimement le produit de la

distillation avec du cuivre métallique obtenu par la réduction de l'oxyde au moyen de l'hydrogène; le mélange s'échauffe brusquement, et en peu d'instants la masse est désulfurée.

En conduisant bien l'opération, on obtient jusqu'à 90 pour 100 de tolane. La réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$(C^6H^5COO)^2Ba + S = (C^6H^5C)^2 + SO^4Ba.$$

Le soufre décompose l'acétate de baryte avec production du sulfure de l'hydrocarbure C^4H^6, qui cristallise en fines aiguilles. On le désulfure en le chauffant à 100° en tube scellé avec du plomb ou du cuivre finement pulvérisé. Le produit est une huile légère bouillant à 20°, d'une odeur très-forte et persistante, mais non désagréable. Reste à savoir si ce carbure est identique avec le crotonylène; l'auteur l'appelle provisoirement *divinyle*.

Lorsqu'on chauffe un mélange de benzoate et d'un excès de cyanure de baryum, on obtient un distillé renfermant du benzonitrile, du tolane et deux composés cyaniques, dont l'un est solide et l'autre liquide. La combinaison liquide n'ayant pu être obtenue à l'état pur, a été décomposée par la potasse ; elle a fourni de l'ammoniaque et un acide que l'auteur nomme *acide benzacrylique* $C^6H^5C.COOH$; cet acide, fusible à 101°, soluble dans l'éther et cristallisant en petites aiguilles très-brillantes, est moins stable que l'acide benzoïque, mais il est plus fort que celui-ci. Il se forme aux dépens d'un cyanure, qui est à l'acide benzoïque ce que le cyanure de vinyle est à l'acide acétique.

L'auteur a également extrait un acide du produit solide que renferme le tolane, mais il ne l'a pas encore obtenu à l'état de pureté. Cependant cet acide semble être le même que celui qui se forme lorsqu'on fait passer du cyanogène gazeux dans du tolane en présence de l'alcool. Le cyanogène est absorbé, la solution se colore en rouge brun au bout de vingt-quatre heures, et il se sépare des aiguilles cristallines confuses; mais le produit ayant des propriétés rapprochées du tolane, il n'a pas été possible de séparer ces deux corps. Lorsqu'on fait passer du tolane sur du cyanure de mercure ou du cyanure d'argent à chaud, il paraît se former également les deux cyanures de carbure d'hydrogène, l'un liquide, l'autre solide :

$$C^7H^5CAz \quad \text{et} \quad C^{14}H^{10}(CAz)^2.$$

En faisant agir le cyanure de plomb sur l'acétate de plomb, on obtient de l'acétonitrile, du divinyle et environ 50 pour 100 de composés cyaniques nouveaux, qui, soumis à la distillation, se décomposent vers 90°. Le produit qui passe le premier est une huile insoluble dans l'eau et fournit, lorsqu'on le traite par la soude caustique, de l'ammoniaque et de l'acrylate de soude.

Sur la constitution de l'éthylate de sodium, par M. A. LAUBENHEIMER (1).

On représente ordinairement la constitution de l'éthylate de sodium par la formule $\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$. M. Wanklyn, se basant sur l'action des éthers composés sur l'éthylate séché à 200°, donne la formule $\left.\begin{matrix} C^2H^4Na \\ H \end{matrix}\right\} O$; ainsi il représente l'action de l'éther acétique sur ce corps par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4Na \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O = \underset{\text{Acétate d'éthylène-sodium.}}{\left.\begin{matrix} C^2H^4Na \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O} + \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

On pourrait supposer que l'éthylate, lorsqu'on le chauffe, subit une transformation isomérique, que par conséquent le sel séché à 200° correspond réellement à la formule de Wanklyn. L'auteur a cherché à résoudre cette question par l'expérience, en faisant agir l'iodure d'éthyle avec l'éthylate de sodium desséché à 200°. Comme on pouvait s'y attendre, il n'a obtenu que de l'éther, tandis qu'une substance de la formule de Wanklyn aurait dû fournir un alcool butylique.

Sur l'action du permanganate de potassium sur le sucre de lait, par M. A. LAUBENHEIMER (2).

L'auteur a constaté que le sucre de lait en présence d'un excès de permanganate est oxydé lentement à froid, rapidement à chaud, en acide carbonique et en eau. Dans l'oxydation incomplète, en présence d'un excès de sucre de lait, il a obtenu de l'acide oxalique et un acide sirupeux analogue aux acides gallactique et pectolactique, que MM. Boedeker et Struckmann ont préparé en traitant le sucre de lait par une solution alcaline d'oxyde de cuivre.

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXIV, p. 280. — 1872, n° 12.
(2) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXIV, p. 283. — 1872.

Sur les éthers éthyliques de l'acide fumarique, par M. A. LAUBENHEIMER (1).

Lorsqu'on chauffe l'acide fumarique avec de l'alcool pendant cinq heures à 120°, on obtient du fumarate éthylique et de l'acide éthylfumarique, qui se dépose en partie en cristaux. Pour obtenir la partie dissoute dans l'eau mère, on étend d'eau, on sature par le carbonate sodique et l'on précipite par le nitrate d'argent. Le précipité est un mélange de fumarate et d'éthylfumarate d'argent, qu'on sépare par l'eau bouillante : l'éthylfumarate se dissout et cristallise par le refroidissement.

On peut encore préparer l'acide éthylfumarique en faisant passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution alcoolique d'acide malique; il se forme, en même temps, beaucoup de fumarate d'éthyle neutre.

Enfin l'auteur a essayé d'obtenir l'acide éthylfumarique en saponifiant le fumarate éthylique par une quantité insuffisante de potasse; mais le résultat a été négatif.

L'*acide éthylfumarique* $C^4H^2O^2\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$ est en lamelles grasses au toucher, fusibles à une douce chaleur, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éthylfumarate d'argent* $C^6H^7AgO^4$ se dépose dans l'eau bouillante en petites aiguilles incolores, solubles dans 439 part. d'eau à 8°,9, et dans 331 part. d'eau, à 12°,1.

Le *fumarate éthylique neutre* $C^4H^2O^2(OC^2H^5)^2$ est un liquide bouillant sous une pression de 746 millim. à 218° (corrigé).

Sur la présence de l'alcool benzylique dans le styrax liquide, par M. A. LAUBENHEIMER (2).

L'auteur a constaté dans le styrax liquide la présence de l'alcool benzylique qui s'y trouve, probablement à l'état de cinnamate de benzyle.

Observations sur les anhydrides de l'acide lactique, par M. J. WISLICENUS (3).

Dans une notice préalable (4), l'auteur avait annoncé le fait, que

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 289. — 1872, n° 12.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 289. — 1872, n° 12.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 181. — 1872, n° 11.
(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. XV, p. 78. — 1871.

l'acide lactique se déshydrate déjà à la température ordinaire et se transforme partiellement en anhydride lactique de Pelouze ou acide dilactique. Depuis il a complété son travail et a vu que la déshydratation va encore plus loin; l'acide lactique, conservé pendant longtemps dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique, contient des proportions notables de lactide. Il cite les résultats analytiques suivants, qu'il a déterminés par titration avec de la soude:

1. Acide primitif. 2. Après un séjour de quatre mois dans l'air sec. 3. Après treize mois. 4. Après seize mois. 5. Après dix-huit mois.

	H^2O %	$C^3H^6O^3$ %	$C^6H^{10}O^5$ %	$C^3H^4O^2$ %
1.	15,64	58,80	25,56	»
2.	4,07	22,43	73,50	»
3.	»	»	97,85	2,06
4.	»	»	71,41	28,69
5.	»	»	60,77	39,50.

On voit donc que l'acide lactique anhydre peut exister en présence de l'eau et qu'il est impossible d'obtenir de l'acide lactique monohydraté.

Si l'on élève la température, la déshydratation a lieu avec une rapidité beaucoup plus grande, comme le montrent les chiffres suivants:

1. Acide primitif. 2. Chauffé pendant huit heures à 100°. 3. Chauffé pendant seize heures au bain-marie. 4. L'acide n° 3 chauffé pendant quinze heures vers 140-150°. 5. Le liquide distillé dans ce dernier cas.

	H^2O %	$C^3H^6O^3$ %	$C^6H^{10}O^5$ %	$C^3H^4O^2$ %
1.	26,23	69,59	4,18	»
2.	»	44,93	55,11	»
3.	»	30,00	71,49	»
4.	»	»	52,51	47,61
5.	4,65	43,87	51,48	».

Le premier anhydride de l'acide lactique $C^6H^{10}O^5$ (acide dilactique) doit être considéré comme un éther de l'acide lactique de la formule

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ CH.OH\ COOH \\ CO{-}O{-}CH \\ \qquad\quad CH^3. \end{array}$$

Il est donc, comme l'acide lactique lui-même, un acide diatomique et monobasique et doit former des sels. En neutralisant une

solution alcoolique de cet anhydride par une solution alcoolique de potasse et en ajoutant de l'éther, l'auteur a obtenu une masse visqueuse, qui dans le vide s'est transformée lentement en une substance amorphe et cassante. Cette masse contient, d'après les analyses de l'auteur, la proportion de potasse correspondant à la formule $C^6H^9O^5.K$.

L'acide dilactique, en présence de l'eau, ne se retransforme que très-lentement en acide lactique.

Sur le chlorophénol (méta?) et ses dérivés nitrés, par MM. A. FAUST et H. MUELLER (1).

La production de deux nitrophénols et de deux sulfophénols isomériques rend probable l'existence de deux monochlorophénols. Les auteurs sont, en effet, parvenus à obtenir le second. 500 gr. de phénol pur, non refroidi, furent traités par du chlore sec jusqu'à ce que l'augmentation de poids fût de 200 gr. Le produit brut bouillait de 175 à 220°. Après fractionnement, on obtint un produit bouillant de 175,5 à 177°, c'est le chlorophénol cherché. Il est identique avec celui que M. Schmitt a obtenu par la distillation du chlorhydrate de diazophénol (préparé par le nitrophénol volatil), et qu'il n'a pas examiné. Les auteurs ont répété l'expérience de M. Schmitt pour s'assurer de cette identité.

Le nouveau chlorophénol renferme donc le chlore à la place qu'occupe AzO^2 dans le nitrophénol volatil; on admet que cette position est la position *méta*.

Traité par l'acide azotique de 1,36 de densité, étendu de son volume d'eau, il se transforme, après vingt-quatre heures, en dérivé nitré. Ce dérivé nitré fut transformé en sel de baryum, et l'on obtint ainsi deux espèces de cristaux faciles à séparer en raison de leur différence de solubilité. Ce sont les sels de baryum de deux nitrochlorophénols isomériques. L'un est l'orthonitrochlorophénol, déjà décrit (2); le second est désigné par les auteurs sous le nom de chlororthonitrophénol.

Le premier se sépare de sa solution aqueuse bouillante partie à l'état huileux, partie en fines aiguilles jaunes. Il possède une odeur de safran, distille très-facilement avec la vapeur d'eau et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 777. — 1872, n° 15.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. x, p. 463.



fond à 70°. Il cristallise dans le chloroforme en aiguilles aplaties mal formées.

Sa *combinaison potassique* $C^6H^3Cl(AzO^2)OK$ cristallise en longues aiguilles rouges et brillantes, facilement solubles.

Le *sel de calcium* $[C^6H^3Cl(AzO^2)O]^2Ca + H^2O$ forme des prismes courts, d'un rouge brun, souvent groupés en mamelons. Il est assez soluble.

Le *sel de baryum* $[C^6H^3Cl(AzO^2)O]^2Ba + H^2O$ est en courtes lamelles, d'un brun cuivré, peu solubles dans l'eau froide, guère plus dans l'eau bouillante.

Sel d'argent $C^6H^3Cl(AzO^2)OAg$. — Lamelles brillantes, d'un rouge cramoisi, peu solubles dans l'eau.

Le *chlororthonitrophénol* $C^6H^4(AzO^2)ClO$ se sépare de sa solution aqueuse bouillante, partie sous la forme d'une huile solidifiable, partie en aiguilles soyeuses d'un blanc de lait. Il est un peu volatil avec la vapeur d'eau et fusible à 110-111°. Il est identique avec celui qui résulte du chlorodinitrophénol par élimination d'un groupe AzO^2. M. Armstrong l'a également obtenu par chloruration de l'orthonitrophénol.

Le *sel de baryum* $[C^6H^3Cl(AzO^2)O]^2Ba + 7H^2O$ est facilement soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose en longues aiguilles jaune foncé.

Le *sel de calcium* $[C^6H^3Cl(AzO^2)O]^2Ca + 4H^2O$. — Longues aiguilles jaunes peu solubles.

On obtient un *chlorodinitrophénol* en introduisant le nouveau chlorophénol dans de l'acide nitrique de 1,36 de densité. Il cristallise dans le chloroforme en tables hexagonales irrégulières fusibles à 111°. Il est identique avec le β-chlorodinitrophénol de MM. Faust et Saame, et avec celui que M. Faust a obtenu dans d'autres réactions (1), ainsi que M. Armstrong, par chloruration du dinitrophénol fusible à 114°.

Le *sel de baryum* $[C^6H^2Cl(AzO^2)^2O]^2Ba + 9$ ou $10H^2O$ cristallise dans l'eau bouillante en prismes courts et jaunes qui deviennent d'un rouge brique après déshydratation. Si l'on ajoute du chlorure de baryum à une solution ammoniacale du chlorodinitrophénol, on obtient de fines aiguilles d'un jaune pâle, peu solubles, qui paraissent constituer un sel double :

$$[C^6H^2Cl(AzO^2)^2O]^2Ba + 2C^6H^2Cl(AzO^2)^2OAzH^4 + 12H^2O.$$

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 63, et XVI, p. 217.

Sur quelques dérivés du diphénylméthane, par M. W. H. DOERR (1).

Le diphénylméthane fut préparé, comme l'indique M. Zincke, par l'action du zinc sur un mélange de benzine et de chlorure de benzyle. C'est une masse cristalline incolore, fusible à 26°. Il se forme comme produit accessoire un hydrocarbure non encore étudié, cristallisable dans l'alcool en petits prismes brillants et fusible à 83°,5.

Dinitrodiphénylméthane $C^{13}H^{10}(AzO^2)^2$. — On l'obtient par l'action à froid de l'acide nitrique de 1,5 de densité. Il faut refroidir. La réaction terminée, on précipite par l'eau et l'on fait cristalliser dans la benzine bouillante les flocons qui se précipitent, après les avoir traités par l'alcool bouillant.

Le dinitrodiphénylméthane cristallise en aiguilles irisées et fragiles, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, solubles dans la benzine bouillante et dans l'acide acétique. Il fond à 183° et n'est pas sublimable.

Isodinitrodiphénylméthane. — Cet isomère s'obtient par une digestion prolongée de diphénylméthane à chaud avec de l'acide nitrique de 1,4 de densité. Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes, à reflets blancs, fusibles à 172°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

Tétranitrodiphénylméthane $C^{13}H^8(AzO^2)^4$. — C'est le produit principal de la réaction d'un mélange d'acides azotique et sulfurique sur le diphénylméthane. La réaction est très-énergique et doit être modérée par refroidissement. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans la benzine, soluble dans l'acide acétique, d'où il cristallise en prismes jaunes, durs et brillants. Il fond à 172°.

Diamidodiphénylméthane $C^{13}H^{10}(AzH^2)^2$. — Il s'obtient par réduction du composé dinitré fusible à 183°. Il cristallise dans l'alcool en lamelles nacrées ressemblant à la benzidine et fusibles à 85°.

Le *chlorhydrate*, cristallisable en lamelles, est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le sulfate est en lamelles peu solubles dans l'alcool.

Le dérivé amidé de l'isodinitrophénol est très-instable, ainsi que ses sels, qui sont très-solubles.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 795. — 1872, n° 15.

Acide diphénylméthane-disulfureux. — On l'obtient en dissolvant l'hydrocarbure dans l'acide sulfurique fumant, au bain-marie, reprenant par l'eau, neutralisant par du carbonate de chaux ou de baryte et transformant le sel barytique en sel de potassium. Ce dernier cristallise dans l'alcool faible en petits prismes incolores renfermant

$$C^{13}H^{10}(SO^3K)^2+H^2O.$$

Le *sel barytique* $C^{13}H^{10}(SO^3)^2Ba$ est en lamelles solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le *sel de cuivre*, soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool faible en petites lamelles vertes.

L'*acide libre* $C^{13}H^{10}(SO^3H)^2$ cristallise dans l'eau en lamelles déliquescentes et dans l'alcool en aiguilles arborescentes; il est insoluble dans l'éther et fusible à 59°.

Le *brome* agit énergiquement sur une solution éthérée de diphénylméthane. Le produit est difficile à purifier; cependant on peut en retirer un corps cristallisable dans l'alcool absolu en tables rhombiques et constituant un dérivé tétrabromé, de substitution ou d'addition. De même que le diphénylméthane donne de la benzophénone par l'oxydation par l'acide chromique, ses deux dérivés isomériques binitrés donnent deux benzophénones binitrées dont l'une est déjà connue. Celle-ci cristallise dans l'alcool éthéré en aiguilles incolores fusibles à 129°,5.

L'*isodinitro-benzophénone* $C^{13}H^8(AzO^2)^2O$ est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique. Elle cristallise dans l'alcool en petites aiguilles brillantes, jaune paille, fusibles à 118°.

La *diamido-benzophénone* produite par réduction de la dinitrobenzophénone est identique avec la flavine de Laurent et Chancel. Elle est insoluble dans l'eau et cristallise dans l'alcool en longues aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à 165°.

Le dérivé isoamidé n'a pas pu être analysé.

Sur le diphtalyle, par **M. E. ADOR** (1).

L'auteur, dans une note préalable (2), avait décrit la préparation et quelques réactions du radical de l'acide phtalique, le *diphtalyle;* dans le présent mémoire il complète son travail. Le produit de la

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 229. — 1872, n° 11.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIV, p. 418. — 1870.



réaction de l'argent en poudre sur le chlorure de phtalyle est épuisé d'abord par l'eau bouillante, qui enlève l'anhydride phtalique formé en proportion notable, et ensuite par l'alcool bouillant, qui dissout des matières résineuses brunes, sur lequel on reviendra plus loin, tandis que le diphtalyle et quelques corps non sublimables restent insolubles. On sépare le diphtalyle par sublimation dans un courant d'acide carbonique, et on le purifie comme il a été indiqué dans le premier mémoire de l'auteur. Lorsqu'on effectue la sublimation à l'air, une partie du diphtalyle s'oxyde en fournissant de l'anhydride phtalique et une résine rouge. Le radical de l'acide phtalique fond au-dessus de 300°; il renferme

$$C^{16}H^{8}O^{4} = C^{6}H^{4}\begin{cases} CO-OC \\ CO-OC \end{cases}C^{6}H^{4};$$

car l'auteur a obtenu un produit de substitution de la formule $C^{16}H^{7}BrO^{4}$, et tous les dérivés du radical contiennent 16 atomes de carbone.

L'acide *triphtalique*, décrit antérieurement par l'auteur, n'existe pas; il est identique avec l'acide *diphtalylaldéhydique* $C^{16}H^{10}O^{5}$. Ce dernier acide, qui résulte simplement de la fixation des éléments de l'eau sur le diphtalyle, se forme lorsqu'on dissout celui-ci à une douce chaleur dans la potasse. L'acide chlorhydrique produit dans cette dissolution un précipité jaunâtre très-soluble dans le phénol chaud, mais qui ne se dissout que très-difficilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et la ligroïne. L'acide constitue un précipité blanc, fusible avec décomposition au delà de 300° et très-altérable. Chauffé pendant six heures à 180°, il se liquéfie presque complétement et donne de l'anhydride phtalique, du diphtalyle et un nouvel acide $C^{16}H^{10}O^{3}$, soluble dans l'eau bouillante et cristallisant en aiguilles ou prismes microscopiques, fusibles entre 200 et 225°. Ses sels sont incristallisables. L'auteur n'est pas parvenu à obtenir l'acide ou ses sels à l'état de pureté. La solution potassique, abandonnée à elle-même, dépose peu à peu du diphtalyle et contient alors en dissolution deux nouveaux acides, dont l'un, l'*acide diphtalique* $C^{16}H^{10}O^{6}$, est un produit d'oxydation; l'autre est assez soluble dans l'alcool, cristallise dans l'eau bouillante en prismes et paraît être identique avec l'acide $C^{16}H^{10}O^{3}$, mentionné plus haut. Lorsqu'on chauffe les sels de l'acide $C^{16}H^{10}O^{3}$ à l'air, on observe une absorption notable d'oxygène; de même l'acide réduit fortement les sels d'argent et se transforme en acide

diphtalique. D'après ces réactions, l'auteur donne le nom d'acide diphtalylaldéhydique à l'acide $C^{16}H^{10}O^{5}$. Les formules suivantes montrent la relation qui existe entre cet acide et l'acide diphtalique.

$$C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}CO & - & OC \\ CO.OH & & HOC\end{matrix}\right\}C^{6}H^{4}. \qquad C^{6}H^{4}\left\{\begin{matrix}CO & - & OC \\ CO.OH & & HO.OC\end{matrix}\right\}C^{6}H^{4}.$$

Acide diphtalylaldéhydique. Acide diphtalique.

L'acide diphtalique, préparé par oxydation directe du diphtalyle au moyen de l'acide nitrique ou par oxydation de l'acide diphtalylaldéhydique, est en aiguilles ou lamelles microscopiques, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu solubles dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone, mais qui se dissolvent aisément dans les alcalis, les carbonates alcalins et dans le phénol.

L'auteur n'a pas réussi à préparer l'acide diphtalique à l'état de pureté parfaite; aussi son point de fusion variait-il de 255 à 265°. Il s'altère lorsqu'on fait bouillir sa solution potassique, même à l'abri de l'oxygène; en présence de l'air, il absorbe dans ces conditions de l'oxygène et fournit de l'acide phtalique. L'acide libre chauffé pendant une heure à quelques degrés au-dessus de son point de fusion se décompose en donnant de l'anhydride phtalique et du diphtalyle.

Le *diphtalate de baryum* $C^{16}H^{8}BaO^{6}+2H^{2}O$ est en petites lamelles incolores, solubles dans l'eau.

Lorsqu'on mélange des solutions de diphtalate d'ammonium et de nitrate d'argent, le *sel d'argent* se dépose peu à peu en petites aiguilles groupées en mamelons, qu'on peut faire recristalliser dans l'eau bouillante.

L'auteur n'est pas arrivé à préparer un sel de zinc d'une composition définie; il a obtenu des masses à peine cristallines, qui paraissent être des sels basiques.

Action du perchlorure de phosphore sur le diphtalyle. — Ces deux substances ne réagissent pas à froid; en vase clos, vers 160° il s'établit une réaction et le perchlorure de phosphore passe à l'état de trichlorure. La présence d'une certaine quantité d'oxychlorure de phosphore facilite la réaction. A l'ouverture du tube, on constate un dégagement considérable d'acide chlorhydrique, et le produit traité par l'eau donne un précipité cristallin, qu'on fait cristalliser dans la benzine bouillante. Cette substance cristallise en tables fusibles à 248°; elle se fige de nouveau vers 196° et fond alors déjà à 233°; à une température plus élevée, elle distille en partie sans altération. L'analyse a conduit pour cette substance à la formule du

diphtalyle bichloré $C^{16}H^{6}Cl^{2}O^{4}$. Il est presque insoluble dans l'alcool, la potasse alcoolique le dissout facilement en donnant du chlorure de potassium et en le transformant probablement en dioxydiphtalyle $C^{16}H^{8}O^{6}$. Le corps obtenu est en lamelles hexagonales, peu solubles dans l'alcool, mais solubles dans la benzine et dans les alcalis; il fond à 250°. L'auteur n'a pas eu assez de cette substance pour l'analyse.

Le brome dissout à froid le diphtalyle en grande quantité, sans l'attaquer, mais à chaud il se fait un abondant dégagement d'acide bromhydrique, et on obtient un produit de substitution, qui est un mélange de diphtalyle mono- et bibromé. Mais lorsqu'on chauffe 1 molécule de diphtalyle avec 1 molécule de brome en présence de l'eau à 100°, jusqu'à disparition du brome, on obtient du *diphtalyle monobromé* $C^{16}H^{7}BrO^{4}$, en lamelles hexagonales, solubles dans la benzine. La potasse alcoolique lui enlève le brome.

Produits accessoires de la préparation du diphtalyle. — On a déjà indiqué plus haut qu'on obtient dans cette opération un corps résineux soluble dans l'alcool; ce corps se dissout en grande partie dans le carbonate de soude. La partie insoluble, dissoute dans l'alcool et reprécipitée par l'eau, renferme 70 pour 100 de carbone et 4 pour 100 d'hydrogène. La partie dissoute et reprécipitée par l'acide chlorhydrique cède à l'alcool un acide, sur lequel on reviendra plus loin; ce qui reste insoluble est de l'acide diphtalique. L'auteur explique la formation de cet acide par l'action de l'argent sur une chlorhydrine de l'acide phtalique $C^{6}H^{4}\begin{cases}COCl\\CO.OH\end{cases}$, qu'il suppose exister en petite quantité dans le chlorure de phtalyle. Il a cherché à préparer ce corps par l'action de 1 molécule de perchlorure de phosphore sur 1 molécule d'anhydride phtalique (1). Après distillation de l'oxychlorure de phosphore formé, le résidu liquide laisse déposer de l'anhydride phtalique. Quand ce dépôt n'augmente plus, on décante et l'on refroidit à 0°. Toute la masse se prend en une bouillie de cristaux tabulaires allongés, qu'on sépare du chlorure de phtalyle liquide par compression et plusieurs solidifications successives. Le corps ainsi purifié fond à 17° et se soli-

(1) Nous ne voyons pas comment on pourrait arriver à une chlorhydrine, en partant de l'anhydride phtalique, qui ne renferme pas d'oxhydryle; d'ailleurs, avec les proportions qu'indique l'auteur on devrait obtenir directement du chlorure de phtalyle. L'auteur a probablement voulu écrire acide phtalique. (*La Rédaction.*)

fie entièrement au-dessous de cette température; sa composition rrespond à la formule

$$C^{16}H^9O^4Cl^5 = C^8H^4O^2Cl^2 + C^8H^5O^2Cl^3$$

Traité par l'argent en poudre, il fournit du diphtalyle, de l'anhy-ride phtalique et une grande quantité d'acide diphtalique.

L'acide séparé par l'alcool de l'acide diphtalique (voy. plus haut), urifié par cristallisations dans beaucoup d'eau bouillante, est en iguilles blanches, fusibles à 240°; à cette température il donne n sublimé d'anhydride phtalique. Il renferme $C^{16}H^{10}O^4$. Son sel ammoniacal donne avec le nitrate d'argent un précipité jaunâtre qui, séché sur l'acide sulfurique, possède la formule $C^{16}H^{10}Ag^2O^5$. Le sel barytique perd dans l'air sec 1 molécule d'eau et contient alors $C^{16}H^{10}BaO^5$.

L'acide libre diffère donc de celui contenu dans les sels par 1 molécule d'eau; le premier est peut-être un anhydride. A chaud il réduit le nitrate d'argent et se transforme en acide diphtalique.

L'auteur donne à l'acide hydraté $C^{16}H^{12}O^5$ une des deux formules rationnelles :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO \\ CH^2.OH\end{matrix}\right. - \left.\begin{matrix}OC \\ HO.OC\end{matrix}\right\}C^6H^4 \quad \text{ou} \quad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2 \\ CO.OH\end{matrix}\right. - \left.\begin{matrix}OC \\ HO.OC\end{matrix}\right\}C^6H^4.$$

On indique généralement 182° pour le point de fusion de l'acide phtalique. Précipité de ses sels, il fond en effet à cette température; mais préparé avec l'anhydride pur et l'eau, il se présente en cristaux le point de fusion 213°, et en poudre 203°.

Sur les composés appartenant au groupe du camphre, par M. J. KACHLER (1).

Une solution alcoolique de bornéol à 2 % renfermée dans un tube de 20 millim. de long dévie le plan de polarisation de 1°,37 à droite. Pour le bornéol naturel $a = +33°,4$; pour le bornéol préparé d'après la méthode de M. Berthelot $a = +44°,9$, et pour le bornéol préparé d'après la méthode de M. Baubigny $a = +42°,4$.

En faisant agir le perchlorure de phosphore sur le bornéol, on obtient le chlorure $C^{10}H^{17}Cl$, qu'a déjà fait connaître M. Berthelot. Le mélange s'échauffe et se liquéfie; après réaction on précipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'eau. On obtient ainsi des cristaux feuilletés pennés isomères avec le chlorhydrate d'essence de téré-

(1) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXIV, p. 75. — 1872, nº 10

benthine et fusibles à 132°. L'acide hypochloreux décompose facilement ce chlorure en donnant du camphre :

$$C^{10}H^{17}Cl + HClO = C^{10}H^{16}O + 2HCl.$$

L'acide hypochloreux en agissant directement sur le bornéol le transforme également en camphre :

$$C^{10}H^{18}O + HClO = C^{10}H^{16}O + HCl + H^2O.$$

L'action du brome sur le bornéol est compliquée ; il se forme des produits secondaires. Sans doute qu'au commencement il se produit du camphre :

$$C^{10}H^{18}O + 2Br = C^{10}H^{16}O + 2HBr.$$

Plus tard il se forme, par suite de l'action de l'acide bromhydrique, des dérivés du camphre et du bornéol. C'est ainsi qu'on obtient des cristaux mous, pennés, se développant difficilement dans l'alcool et rappelant le chlorure de bornéol par leur odeur ; par leur composition ils représenteraient un mélange de camphre monobromé et de bromure de bornéol.

En oxydant par l'acide chromique la phorone obtenue avec l'acide camphorique et bouillant de 206 à 215°, on obtient des acides acétique et adipique ; l'équation suivante rend compte de cette décomposition :

$$C^9H^{14}O + 7O = C^6H^{10}O^4 + C^2H^4O^2 + CO^2.$$

Lorsqu'on oxyde le camphrène préparé en faisant agir l'acide sulfurique sur le camphre suivant les indications de M. Schwanert (1), et qu'on fait usage d'acide chromique, il se dépose un corps solide qui doit être l'acide camphrénique, et la liqueur renferme les acides acétique et adipique ; le camphrène doit donc contenir de la phorone. Pour se rendre compte de la constitution de l'acide camphrénique, l'auteur a oxydé le camphrène par l'acide azotique, comme l'a fait M. Schwanert ; il a ainsi obtenu de l'acide camphrénique et a reconnu qu'il est identique avec l'acide insolinique que M. Hofmann (2) a préparé au moyen de l'acide mucique, et que MM. Hirzel et Beilstein (3) ont obtenu en oxydant l'acide xylylique.

C'est sans doute le cymène du camphre qui donne naissance à l'acide insolinique ; à la présence du même hydrocarbure est dû

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 205.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XLI, p. 718.
(3) *Bulletin de la Société chimique* [2], t. VII, p. 345.

apparemment le point d'ébullition plus élevé du camphrène par rapport à la phorone.

Dans les produits d'oxydation du camphrène par l'acide azotique, on trouve également les acides acétique et adipique.

La conséquence de ces expériences est que le camphrène de M. Schwanert n'est pas un composé défini, mais un mélange de phorone et de quantités probablement variables de carbures d'hydrogène, qui par oxydation fournissent l'acide insolinique identique avec l'acide camphrénique de M. Schwanert.

Ce que ce dernier décrit sous le nom d'anhydride camphrénique doit être de l'acide benzoïque; car M. Hofmann a constaté que l'acide insolinique soumis à la distillation fournit de l'acide benzoïque, accompagné de benzine et d'anhydride carbonique.

L'auteur pense qu'il n'existe pas plus de deux isomères ayant la composition $C^9H^{14}O$, dont l'un est la phorone solide obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acétone. Tous les autres corps liquides décrits sous le nom de phorone, le camphrène y compris, seraient identiques entre eux.

Sur un produit secondaire de la fabrication de l'acide pyroligneux, la cérulignone, par M. C. LIEBERMANN (1).

L'auteur donne le nom de *cérulignone* à un produit bleu qui se forme dans la fabrication de l'acide pyroligneux. Lorsqu'on met celui-ci en liberté de son sel de chaux et qu'on le fait digérer avec une petite quantité de bichromate de potassium, il se forme des pellicules bleues qui tombent peu à peu au fond du liquide. Ce corps bleu est la cérulignone brute. On peut la purifier par lévigation. Vue au microscope, elle apparaît sous la forme de petites aiguilles. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration bleue. La potasse donne d'abord une solution verte, qui passe rapidement au jaune; si l'on évapore jusqu'à fusion de la potasse et qu'on reprenne par l'eau, on obtient une solution violette. Dans cette réaction la cérulignone s'est profondément transformée. Ce corps est du reste insoluble dans les dissolvants neutres; il n'est pas sublimable. Cependant le phénol le dissout à froid avec une coloration rouge, et cette solution donne par l'addition d'alcool ou d'éther un précipité cristallin d'un bleu d'acier, qui est la cérulignone pure. Celle-ci renferme

$$C^{16}H^{14}O^6 \quad \text{ou} \quad C^{32}H^{28}O^{12}.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 746. — 1872, n° 15.

Elle donne avec l'anhydride acétique un composé cristallin; l'acide nitrique la transforme en acide oxalique. L'acide iodhydrique produit la même matière colorante que la potasse, matière incristallisable, soluble dans l'éther presque sans coloration.

La cérulignone n'existe pas toute formée dans l'acide pyroligneux; elle doit résulter de l'action du bichromate sur un principe qui y est contenu. La purification de l'acide pyroligneux par le bichromate a pour effet d'en séparer une matière brune. Celle-ci, lavée à l'alcool, puis à l'acide acétique, fournit toujours de la cérulignone qu'on peut isoler à l'aide du phénol.

L'auteur a cherché à réduire la cérulignone pour tâcher d'arriver au corps qui lui donne naissance par oxydation.

L'étain et l'acide chlorhydrique la décolorent en la dissolvant; la solution se colore en brun par le chlorure ferrique, puis laisse déposer la cérulignone en beaux cristaux soyeux et violets. Le corps qui s'est formé par l'action de l'étain est de l'*hydrocérulignone*, qui se forme aussi en faisant agir la potasse en fusion, ajoutant de l'acide chlorhydrique et reprenant par l'alcool bouillant la résine qui se sépare. Sa formation est plus facile par l'action du sulfure ammonique, action qui a lieu avec dégagement de chaleur, ou par celle de l'acide sulfureux aqueux à 170°.

L'hydrocérulignone est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, fusible à 190° et distillable, presque sans altération, en longs cristaux incolores. Tous les agents oxydants la transforment en cérulignone. Elle renferme $C^{15}H^{16}O^{4}$. Distillée avec de la poudre de zinc, elle fournit un hydrocarbure. L'acide sulfurique la dissout avec une coloration orange, qui devient rouge-fuchsine lorsqu'on chauffe. On ne peut pas teindre avec l'hydrocérulignone à la manière de l'indigo.

C'est évidemment l'hydrocérulignone qui est la substance contenue dans l'acide pyroligneux et donnant naissance à la cérulignone; en effet, elle peut distiller avec les vapeurs d'acide acétique, surtout lorsqu'une partie de l'appareil est surchauffée.

L'étude des dérivés de la cérulignone permettra d'établir la véritable nature et la formule rationnelle de ce corps.

Sur la guaranine, par **M. J. WILLIAMS** (1).

Le fruit du *Paulina sorbilis*, nommé guarana par les Indiens du

(1) *Chemical News*, t. XXVI, p. 97.

Para, renferme un alcaloïde que M. Stenhouse a nommé guaranine et qu'il a regardé comme identique à la caféine.

Pour l'extraire, l'auteur recommande la marche suivante : Le fruit desséché et pulvérisé est mélangé avec le tiers de son poids de chaux hydratée et humecté d'eau; après deux heures, on sèche le mélange à une douce chaleur et on le traite par la benzine bouillante. La benzine ayant été filtrée et distillée, on traite le résidu par l'eau à 100°, puis on filtre sur un papier mouillé pour empêcher les corps huileux de passer. La solution aqueuse, concentrée par évaporation, fournit après vingt-quatre heures la guaranine à l'état de pureté. Ce corps ressemble à la caféine, mais il paraît être plus soluble dans l'eau et moins amer.

CHIMIE ANIMALE.

Action du sulfate de cuivre sur l'urine normale, par M. RAMON DE LUNA (1).

Le sulfate de cuivre produit dans l'urine normale une coloration verdâtre. Après évaporation à moitié, filtration, précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré, et seconde filtration, on obtient une liqueur jaune-rouge très-acide qui fournit à l'évaporation trois espèces de cristaux :

1° Cristaux octaédriques blancs, transparents, acides et très-solubles, donnant avec le chlorure de baryum un précipité soluble dans l'acide azotique.

2° Cristaux prismatiques, solubles et très-acides. Comme les précédents, ils renferment de l'hydrogène, du carbone, de l'azote, de l'oxygène, du phosphore et du soufre. Leurs eaux mères fournissent une substance amorphe, fusible, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

3° La solution éthérée de cette substance donne par l'évaporation une masse cristalline formée de prismes très-fins, se sublimant par la chaleur. Ce produit ne renferme pas de soufre, mais des traces de fer.

Le résidu renferme en dissolution une matière noirâtre réduisant les sels de cuivre.

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 542.



Sur un nouvel anesthésique, l'éther triéthylique, par M. B. W. RICHARDSON (1).

L'auteur donne le nom d'éther triéthylique à un liquide éthéré, de 0,896 de densité, bouillant à 145°, qui se forme par l'action de l'éthylate de sodium sur le chloroforme $CH.(C^2H^5O)^3$ (2).

Son action physiologique est analogue à celle de l'alcool. Mélangé à l'éther, il produit des effets anesthésiques constants.

Sur une nouvelle espèce de concrétions urinaires du bœuf (lithurate de magnésie), par M. G. ROSTER (3).

Les calculs examinés par l'auteur provenaient de bœufs de Santa-Pietra, soumis au travail et nourris de jeunes tiges de maïs en fleurs. Le plus gros de ces calculs pesait 1gr,02 et mesurait 25 millimètres sur 8; le plus petit pesait 0gr,15 et ne mesurait que 6 millimètres sur 5. Ils étaient très-légers, d'un jaune paille, à forme allongée, avec des extrémités arrondies; leur structure, compacte et serrée, avait une apparence cristalline. Leur poudre, examinée au microscope, présentait la forme de prismes à quatre pans, transparents, ressemblant les uns à l'acide hippurique, d'autres au phosphate ammoniaco-magnésien.

La poudre, traitée d'abord par l'eau à 40°, fut ensuite reprise par l'eau bouillante qui ne laissa qu'un peu de carbonate de chaux; la liqueur filtrée laissa déposer de beaux cristaux microscopiques (prismes orthorhombiques) par le refroidissement. Ce corps est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$C^{30}H^{34}Az^2MgO^{17} (\text{ou } O^{16}).$$

L'*acide lithurique* mis en liberté par l'acide chlorhydrique se dépose en petites pelotes blanches solubles dans l'alcool bouillant qui abandonne l'acide par évaporation lente en fines aiguilles réunies en faisceaux. Son point de fusion est situé à 205°. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, très-peu à froid, insoluble dans l'éther.

(1) *Pharmaceutical Journal and Transactions.*
(2) Ce corps n'est autre chose que l'éther formique tribasique de Kay. (Réd.)
(3) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 630.

Sur l'oxydation du cymène du camphre dans l'économie, par MM. M. NENCKI et E. ZIEGLER (1).

Parmi les hydrocarbures aromatiques, à chaînes latérales, il n'en est que deux dont on ait étudié les transformations dans l'organisme : 1° le toluène, qui donne de l'acide benzoïque ; 2° le xylène, qui fournit de l'acide toluique. Les auteurs ont cherché à pousser plus loin la connaissance de ces phénomènes et ont étudié l'action de l'organisme sur le cymène du camphre. Ce cymène, bien purifié, bouillait à 173° (pression de 720 millim.). Il donne par oxydation, à l'aide de l'acide chromique, de l'acide téréphtalique et un peu d'acide toluique, observation déjà faite par MM. Kekulé et Dittmar.

Les expériences furent faites d'abord sur des chiens, puis sur l'homme. Des doses de 3 gr. par jour sont sans inconvénient. L'urine rendue après l'ingestion du cymène fut traitée par une petite quantité de sous-acétate de plomb, de manière à ne précipiter que les phosphates avec une portion de la matière colorante. Le liquide filtré fut évaporé à consistance sirupeuse, puis précipité par l'alcool. Le liquide, filtré une seconde fois, fut acidulé d'acide sulfurique et agité avec de l'éther. La solution éthérée laisse par l'évaporation une huile brune à réaction acide et à odeur désagréable, ne cristallisant qu'après un repos de quelques semaines. Cet acide fut purifié par transformation en sel barytique, décoloration par le charbon et addition d'acide chlorhydrique qui précipite de fines aiguilles rhombiques sous la forme d'une masse feutrée. Enfin on fait recristalliser ce corps dans l'eau bouillante.

L'analyse de ce corps et de son sel d'argent a conduit à la formule $C^{10}H^{12}O^2$. C'est un acide volatil et sublimable, fusible à 115° et se concrétant à 109°. Il se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique ; l'addition d'eau le sépare de ce dernier dissolvant. Ses sels dégagent, quand on les chauffe, un hydrocarbure à odeur de cumin. Il ne paraît pas former, dans l'organisme, de combinaison avec le glycocolle. Quant à la constitution de cet acide, elle ne peut guère être représentée que par l'une des deux formules :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\ COOH.\end{matrix}\right. \qquad\qquad C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2\ CH^2.COOH\\ CH^3.\end{matrix}\right.$$

Acide propylebenzoïque. Acide toluolpropionique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 74 ; — 1872, n° 15.

Les propriétés physiques de cet acide ne permettent guère de douter de son identité avec l'acide cuminique que MM. Gerhardt et Cahours ont obtenu par l'oxydation de l'aldéhyde cuminique.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Nouveau mode de préparation du potassium, par M. A. E. DOLBEAR (1).

L'auteur propose de préparer le potassium et le sodium en grand par la réaction du fer sur le sulfure de potassium ou de sodium. De la potasse du commerce fut transformée en monosulfure K^2S par l'action de l'hydrogène sulfuré, et la masse jaune provenant de l'évaporation fut mélangée avec de la limaille de fer et chauffée au rouge dans une cornue. Les vapeurs furent reçues dans de l'huile de naphte. L'auteur a obtenu ainsi une petite quantité de potassium. Il n'a pu réaliser cette expérience en grand, faute de moyens suffisants.

Falsification du bleu d'outremer, par M. FURSTENAU (2).

L'auteur signale l'emploi de sulfate de chaux cristallisé et porphyrisé pour falsifier les outremers. Il indique le procédé employé pour déceler le sulfate de chaux. En écrasant l'outremer sur du papier, on voit facilement le sulfate de chaux.

Décarburation du fer, par M. Sterry HUNT (3).

Le procédé décrit par l'auteur est celui de Tunner. On empile dans des caisses, avec du sable siliceux, des plaques de fonte de 1/2 à 3/4 pouce d'épaisseur, de telle manière que l'air puisse circuler entre elles, et on les chauffe ainsi pendant plusieurs semaines au rouge. Après ce temps, la fonte se trouve décarburée et transformée en fer malléable. Les impuretés de la fonte se séparent à l'état de scories fusibles en s'exsudant en quelque sorte par les pores de la fonte.

(1) *Chemical News*, t. XXVI, p. 33.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 130.
(3) *Engineering and Mining Journal*. — Juillet 1872, p. 19. — *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 330.

Dans ce procédé, la décarburation résulte de l'action de l'oxygène de l'air et non de celle d'un oxyde de fer. L'oxygène, pénétrant dans le fer par suite de la perméabilité de ce métal au rouge (H. Sainte-Claire Deville), opère peu à peu la décarburation dans toute la masse.

Le procédé Ellershausen présente un exemple des deux modes de décarburation. Dans ce procédé, on chauffe sur la sole d'un four à puddler ordinaire des gueuses obtenues à l'aide de fonte liquide et de minerai concassé. Ces gueuses se transforment peu à peu en fer doux en laissant exsuder des scories liquides. On pourrait croire que l'oxyde du minerai produit seul la décarburation; mais on arrive au même résultat si la quantité d'oxyde ajoutée est insuffisante pour la décarburation totale. On a obtenu d'aussi bons résultats en ajoutant primitivement, à la fonte, du minerai et du charbon, puis, dans une autre expérience, du charbon de bois seul. L'explication de ce procédé résulte de ce fait que le charbon brûle et disparaît et qu'il reste une masse de fonte très-poreuse et facilement perméable à l'air et qui finit par se décarburer comme dans le procédé Tunner.

L'auteur cherche ensuite à prouver qu'il faut, pour la fabrication du fer doux, employer des fontes pauvres en silice; car, durant l'oxydation, ce silicium fournit de la silice ou du silicate de fer qui diminue l'homogénéité et la ténacité du fer.

Il attire finalement l'attention sur le métal dit *run Steel*, dont la couche extérieure a été transformée en acier par cémentation. De cette manière, il est possible d'obtenir des barres de fer dont la partie centrale est formée de fonte, la partie extérieure d'acier, et la partie intermédiaire de fer doux.

Sur le procédé Bessemer, par **M. F. KESSLER** (1).

L'auteur a analysé le métal du procédé Bessemer aux différentes phases de la fabrication.

	Fonte.	Après quatre minutes.	Commenc. de la seconde phase.	Milieu de la seconde phase.	Avant l'introd. de fonte blanche.	Fin de l'opération.
Graphite...	2,52	0,14	0,04	0,01	0,00	0,00
Carbone...	1,06	3,650	3,53	2,47	0,29	0,45
Silicium...	1,875	1,200	0,648	0,067	0,021	0,083
Phosphore.	0,100	0,106	0,096	0,097	0,109	0,104
Soufre.....	0,372	0,069	0,061	0,077	0,113	0,080
Manganèse.	1,04	0,23	0,08	0,06	0,05	0,34

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 436.

Ce qui distingue cette analyse et une autre de l'auteur des analyses précédentes du métal de Bessemer, c'est que la quantité totale de carbone augmente d'abord relativement (par suite de l'oxydation énergique des autres principes). Ce n'est que lorsqu'une partie du silicium a disparu que le charbon commence à s'oxyder. Quant au phosphore, il diminue un instant pour augmenter de nouveau, par suite d'une réduction des scories.

Le soufre diminue d'abord rapidement, puis il augmente de nouveau jusqu'à l'introduction de la fonte blanche. Cela ne peut tenir qu'à ce qu'une partie du soufre reste dissoute dans les scories à l'état de sulfure et qu'il passe ensuite dans le fer. Ces variations dans la teneur en soufre paraissent liées à celles du manganèse : la quantité de soufre ne diminue qu'aussi longtemps qu'il y a du manganèse éliminé. Lorsque le fer a été privé du manganèse, les scories lui cèdent du soufre. Enfin, lorsque par l'introduction de la fonte blanche on fournit à la masse une nouvelle quantité de métal, le soufre s'abaisse de nouveau.

Si dans le procédé Bessemer on pouvait, comme dans le puddlage et l'affinage, enlever les scories, on pourrait avec plus d'avantage opérer sur des fers sulfurés.

Sur le pyroplatinage, procédé pour recouvrir les métaux d'une couche d'un autre métal, notamment pour argenter le fer et l'acier, par M. J. Baynes THOMPSON (1).

Lorsqu'on veut déposer un métal sur un autre, notamment dans la galvanoplastie, il faut que le métal à recouvrir soit bien décapé, et de plus qu'il soit, à partir de ce moment, soustrait à l'action de l'air, ce que l'on réalise dans la plupart des cas en y déposant une couche de mercure par immersion dans une solution d'un sel de mercure. Le procédé que fait connaître l'auteur est surtout applicable lorsque cette dernière opération n'est pas possible. Il peut être utilisé pour le dépôt d'or, de platine, d'argent, de nickel, de cuivre, de laiton ou de bronze, d'aluminium et de bronze d'aluminium.

Les objets de fer et d'acier à métalliser sont débarrassés de matière grasse par une ébullition dans un alcali caustique, puis nettoyés mécaniquement avec une brosse. Cela fait, on les frotte sous un filet de solution de carbonate de soude avec une brosse en fil

(1) *Chemical News*, t. XXVI, p. 660.

d'acier et on les suspend dans la même solution, qu'on fait traverser par le courant d'une forte pile, l'objet étant au pôle négatif, pour le soumettre à l'action de l'hydrogène naissant qui achève de purifier les surfaces. De là, lorsque l'objet a atteint un éclat argenté, on le transporte rapidement dans le bain métallique; la solution de carbonate qui mouille l'objet suffit à le préserver de l'action de l'air pendant le court trajet d'un bain dans l'autre. Quand le dépôt du second métal est effectué, on retire l'objet et on le sèche. Pour connaître le moment où le dépôt a atteint l'épaisseur voulue, on introduit dans le bain un témoin d'une surface connue, que l'on pèse avant l'opération, puis d'heure en heure.

Quand l'objet est séché, on l'introduit dans un fourneau (*firing furnace*), pour que le métal déposé, l'argent par exemple, pénètre la surface de l'objet. Ce fourneau doit remplir deux conditions : la chambre qui reçoit les objets doit pouvoir être portée au rouge clair; les objets doivent être à l'abri du combustible et des produits de la combustion. Dans l'argenture des couteaux et autres instruments tranchants, la température ne doit pas dépasser 232 à 260°. Si un objet d'acier a perdu la trempe par l'application d'une température trop élevée, on peut la lui rendre sans nuire au dépôt métallique.

L'opération de la chauffe (*burning in*) a pour effet, d'après l'auteur, de faire pénétrer, sous l'influence de la pression atmosphérique, le métal extérieur dans le métal recouvert qui s'est dilaté et est devenu plus poreux par l'action de la chaleur. En limant ou usant la surface, on voit, en effet, que le métal intérieur est parsemé de petites parcelles du second métal, ce qui donne à la surface un aspect tacheté.

L'auteur ne précise rien sur la nature du bain métallique à employer; il se borne à rejeter l'emploi des cyanures, des bains alcalins de platine ou de nickel, etc.

Sur la pyrodorure comparée à la dorure au mercure, par M. J. Baynes THOMPSON (1).

La dorure au mercure donne de bons résultats quant à la couleur et à la durée, mais elle est coûteuse et, de plus, nuisible pour la santé des ouvriers. En outre, elle ne s'applique qu'aux métaux susceptibles de se combiner eux-mêmes au mercure. La dorure galva-

(1) *Chemical News*, t. XXVI, p. 137.

nique n'a pas donné ce qu'elle a promis; la couche d'or n'est pas assez dure et on lui donne trop peu d'épaisseur; en somme, elle ne donne pas de meilleurs résultats que la dorure au trempé. Mais cette dernière méthode ne permet pas l'application de l'or sur le fer et sur l'acier, ceux-ci précipitant l'or à l'état pulvérulent.

La pyrodorure, au contraire, doit toujours fournir de bons résultats, car on dépose ainsi l'or par couches successives et on le fait adhérer par la calcination dans des fours appropriés. L'or est nécessairement adhérent, du moment qu'il ne se détache pas dans le bain même. Cette dorure ne diffère de la pyro-argenture qu'en ce que l'on dépose l'or en couches successives, tandis que l'argent est déposé en une seule opération. L'argent, il est vrai, peut être déposé comme l'or, mais le prix de revient de l'argenture est beaucoup plus élevé.

Le procédé pour la dorure est le suivant: Après avoir nettoyé la surface de l'objet à dorer, on dépose la première couche d'or. Celle-ci possède avant le passage au feu un aspect parfaitement homogène; mais après ce passage, l'or s'est imprégné dans le métal sous-jacent, qui ne présente qu'une faible teinte jaunâtre. Ce n'est qu'après le fixage au feu de la troisième couche que celle-ci présente un aspect homogène, ce qui indique que la dorure est complète. Il ne reste plus qu'à brunir la surface à l'aide du brunissoir. Une dorure plus forte est quelquefois nécessaire, et il faut alors renouveler l'opération aussi souvent que l'exige le but à atteindre.

Sur l'influence des tubes de caoutchouc sur le pouvoir éclairant du gaz, par M. K. ZULKOWSKY (1).

L'auteur a montré, dans un mémoire étendu présenté à la Société industrielle de Moravie (2), que l'emploi des tubes de caoutchouc doit être rejeté pour les essais photométriques du gaz. Le pouvoir éclairant du gaz est en effet diminué par son passage à travers le caoutchouc; ce qui tient évidemment à ce que ce dernier absorbe certaines parties hydrocarburées. M. Knap signale ce fait, dans son traité de chimie technologique, que des rondelles de caoutchouc employées pour relier les tuyaux de conduite avaient notablement augmenté de poids et paraissaient plus ou moins gonflées. La di-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 759. — 1872, n° 15.
(2) *Zeitschrift des mährischen Gewerbevereines*, p. 186. — 1871.

minution du pouvoir éclairant pouvait aussi être le résultat d'une diffusion. Pour approfondir la question, l'auteur a fait des expériences photométriques comparatives sur du gaz ayant traversé une longueur de $4^{m},26$ de caoutchouc enfermé dans des tubes de verre et sur le gaz normal. Les expériences étaient alternatives et montrèrent qu'il y avait diminution dans le pouvoir éclairant chaque fois que le gaz était amené dans le photomètre par le tube en caoutchouc, et que ce pouvoir reprenait son intensité aussitôt que c'était le gaz normal qui était amené dans l'appareil. Ces alternatives sont si sensibles qu'elles peuvent se percevoir sans l'emploi du photomètre.

Pour montrer que la diminution du pouvoir éclairant est due à une absorption de certains principes éclairants du gaz, on fit passer un courant de gaz sec sur des fragments de caoutchouc pesés. L'augmentation de poids après soixante-deux heures fut de 8,64 pour 100. L'aspect du caoutchouc n'avait pas changé, mais il répandait très-fortement l'odeur du gaz.

Ces fragments de caoutchouc furent abandonnés dans le vide sur l'acide sulfurique. On vit bientôt la colonne du manomètre remonter et l'acide sulfurique noircir par l'action des gaz émanés par le caoutchouc. Celui-ci reperd donc dans le vide une partie des principes qu'il avait absorbés. Par cette exposition dans le vide, le caoutchouc avait en effet reperdu une partie de l'augmentation de poids. Il est évident que la diffusion à l'air doit produire le même résultat, ce qui explique pourquoi des tubes de caoutchouc ayant déjà longtemps servi à la conduite du gaz occasionnent la même diminution du pouvoir éclairant que des tubes neufs.

Il est très-probable que les corps en vapeur dans le gaz sont absorbés plus énergiquement que les gaz eux-mêmes; quelques expériences tendent à le prouver.

Il résulte de ces expériences :

1° Qu'il ne faut jamais employer de tubes de caoutchouc pour les expériences photométriques exactes.

2° Qu'il faut attribuer la diminution dans le pouvoir éclairant à l'absorption des hydrocarbures lourds par le caoutchouc.

3° Que dans l'analyse du gaz d'éclairage et d'autres gaz analogues, il faut tenir compte de cette influence.

Sur la solubilité de quelques sels de sodium et de potassium et sur la densité de ces solutions, par MM. Dav. PAGE et A. D. KEIGHTLEY (1).

Les auteurs ont déterminé la solubilité des chlorures et nitrates de sodium et de potassium, ainsi que la densité de ces solutions, ces données ayant une grande importance pour la fabrication du salpêtre par le nitrate de sodium et le chlorure de potassium.

	Densité des sels anhydres à 15°,6, prises dans l'alcool absolu.	Densité des sels anhydres à 15°,6, prises dans l'essence de terébenthine.
NaCl	2,08	2,06
KCl	1,90	1,91
$NaAzO^3$	2,24	2,25
$KAzO^3$	2,06	2,06.

Densité des solutions par digestion à 15°,6.

	Densité.	Degrés de Twaddell.	Sel contenu dans 100p.	100p d'eau dissolvent	Eau nécessaire pour dissoudre 1p de sel.
NaCl	1,20403	40,8	26,34	35,76	2,79
KCl	1,17110	34,2	24,74	32,88	8,04
$NaAzO^3$	1,37815	75,6	45,71	84,21	1,18
$KAzO^3$	1,14123	28,2	20,66	26,04	3,84
K^2SO^4	1,17684	35,4	8,48	9,26	10,79

Densité des solutions par digestion à 100° *et refroidissement à* 15°,6.

	Densité.	Degrés de Twaddell.	Sel contenu dans 100p.	100p d'eau dissolvent	Eau nécessaire pour dissoudre 1p de sel.
NaCl	1,20693	41,4	26,61	36,26	2,75
KCl	1,17182	34,4	24,84	33,06	3,02
$NaAzO^3$	1,37843	75,7	45,85	84,69	1,18
$KAzO^3$	1,14225	28,5	20,82	26,30	3,80

(1) *Journal of the chemical Society*, t. x, p. 566. — Juillet 1872.

Solutions mixtes saturées à 15°,6.

Mélange de	Densité.	100p d'eau dissolvent		100p de solution saturée renferment
KCl + NaCl............	1,23374	KCl.....	9,62	13,92
		NaCl....	21,21	30,65
$KAzO^3$ + $NaAzO^3$........	1,47822	$KAzO^3$...	15,29	34,53
		$NaAzO^3$..	40,39	91,16
$KAzO^3$ + NaCl...........	1,33092	$KAzO^3$...	18,79	32,32
		NaCl....	23,03	39,57
KCl + NaCl + $KAzO^3$.....	1,32974	KCl.....	0,82	1,39
		NaCl....	22,51	38,58
		$KAzO^3$...	18,33	31,44
NaCl + $NaAzO^3$ + $KAzO^3$..	1,43863	NaCl....	12,65	26,44
		$NaAzO^3$..	25,68	53,68
		$KAzO^3$...	13,83	28,92
K^2SO^4 + NaCl...........	1,24151	K^2SO^4...	4,99	7,19
		NaCl....	25,52	36,71
K^2SO^4 + KCl + NaCl.....	1,25042	K^2SO^4...	3,19	4,69
		KCl.....	6,88	10,11
		NaCl....	21,88	32,15

Sur la poudre de blanchiment, par **M. Crace CALVERT** (1).

Composition du chlorure de chaux. — Le procédé d'analyse de l'auteur repose sur l'action qu'exerce l'acide carbonique sur l'hypochlorite de chaux : ce sel est entièrement décomposé, avec séparation de carbonate de chaux.

On épuise un poids connu de chlorure, 2 gr. par exemple, par de l'eau froide. La solution filtrée est traitée par un courant d'acide carbonique, qui décompose l'hypochlorite, sans attaquer le chlorure de calcium. Une partie du carbonate formé se redissout à l'état de bicarbonate; aussi faut-il faire bouillir longtemps le liquide pour le reprécipiter en totalité. La solution séparée du carbonate renferme le chlorure de calcium, qu'on peut doser en précipitant le chlore à l'état de chlorure d'argent; on peut également évaporer à sec et peser le résidu.

L'auteur a ainsi analysé différents échantillons de chlorures de chaux provenant des principales fabriques d'Angleterre :

(1) *Annales de Chimie et Physique* [4], t. XXVII, p. 121. — Septembre 1872.

		Deacon I.	Deacon II (1).	Weldon.	Cellar.	Sullivan.
Partie insoluble..		10,00	10,20	9,50	8,50	6,60
Partie soluble	$CaCl^2O^2$..	25,13	28,75	26,35	29,00	25,00
	$CaCl^2$....	52,70	46,00	49,55	48,40	50,35
	$CaSO^4$...	traces	traces	0,45	0,60	0,65
Eau.............		12,17	15,05	14,15	13,50	17,40
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

La quantité de chlorure de calcium qu'indique ce procédé est la même que celle que fournit un traitement à l'alcool, qui ne dissout que le chlorure de calcium.

Ces expériences montrent que le chlorure de chaux renferme du chlorure de calcium ; s'il constituait une combinaison de chlore et de chaux, l'acide carbonique déplacerait du chlore libre, tandis qu'en réalité il ne déplace que de l'acide hypochloreux.

Si, dans les analyses précédentes, on rapporte le chlorure et l'hypochlorite à 100 parties, on arrive aux chiffres suivants :

	Deacon I.	Deacon II.	Weldon.	Cellar.	Sullivan.	Moyenne.
$Ca(ClO)^2$.	32,29	38,46	34,71	38,76	33,17	35,45
$CaCl^2$....	67,71	61,54	65,29	61,24	66,83	64,55

Ces résultats peuvent se représenter par la formule

$$Ca(ClO)^2 + 2CaCl^2 \text{ (2)}.$$

La formule admise jusqu'ici $Ca(ClO)^2 + CaCl^2$, soit $CaCl^2O$, exigerait 56,22 pour 100 d'hypochlorite et 43,78 de chlorure.

Action de la chaleur sur le chlorure de chaux. — La solution de chlorure de chaux, chauffée à 70°, donne un dégagement d'oxygène ; à ce moment, elle se colore en rose si elle n'a pas été préalablement filtrée, ce que l'auteur attribue à la formation d'un composé particulier de chlore et de chaux. Il pensait pouvoir attribuer d'abord cette coloration à la présence de manganèse, mais elle se produit quand même le chlore a été préparé, sans peroxyde de manganèse. La quantité d'oxygène ainsi mise en liberté ne correspond pas à celle

(1) Le chlorure Deacon I a été préparé par le chlore obtenu par l'ancien procédé ; le n° II, avec le chlore obtenu par le procédé Deacon.

(2) Cette formule ne rend pas compte d'une partie de l'oxygène intervenant dans la réaction : $3CaO + 3Cl^2 = Ca(ClO)^2 + 2CaCl^2 ... + O$.

que devrait fournir l'hypochlorite contenu dans le chlorure de chaux, elle n'est que d'environ un cinquième (on sait qu'il se forme dans ce cas du chlorate de calcium, ce dont l'auteur ne tient pas compte).

Une solution de chlorure de chaux, privée ainsi d'une partie de son oxygène et colorée en rose, possède le même pouvoir décolorant que la solution non chauffée. Ce fait intéressant exige de nouvelles recherches. Cette solution abandonne du chlore libre en même temps que de l'acide hypochloreux lorsqu'on la traite par un courant d'acide carbonique.

Action du sucre cristallisable sur le réactif cuprotartrique de de Barreswil, par **M. E. FELTZ** (1).

Le dosage du glucose est fondé sur la réduction de la liqueur cuprotartrique. En cherchant à doser des traces de glucose dans les solutions de sucre cristallisable, l'auteur a été conduit à constater que le sucre de canne peut aussi réduire la solution cuprotartrique.

Ainsi 10 centimètres cubes de liqueur cuprotartrique, préparée avec du tartrate neutre de soude, se décolorent en dix minutes par l'action de 3 à 6 gr. de sucre raffiné. Avec 0gr,6 de sucre la décoloration a lieu en trente minutes. Cette réduction paraît être d'autant plus énergique qu'il y a plus de soude caustique dans la liqueur. Le résultat a été le même avec du sucre candi blanc bien cristallisé.

Il paraît donc hors de doute que le sucre cristallisable réduit la liqueur cuprique sous l'influence d'un excès d'alcali. Les dosages si fréquents de glucose dans des mélanges des deux sucres n'on donc qu'une exactitude relative et deviennent complétement inexacts dans le dosage de traces de glucose en présence de grandes quantités de sucre cristallisable. M. Scheibler en 1869 avait déjà signalé cette inexactitude en l'attribuant à la réduction du réactif cuprique par le sucre cristallisable.

Nouveau colorimètre, par **M. J. SALLERON** (2).

L'inventeur a modifié le colorimètre de M. Houton-Labillardière et a donné à cet instrument une plus grande précision. Cette grande

(1) *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 960.
(2) *Moniteur de la teinture*, n° 18. — 20 septembre 1872.



précision est due aux dispositions spéciales de l'appareil qui permettent de comparer les deux liquides sous la même épaisseur en les éclairant de la même manière. La lumière est diffusée par un miroir, elle est par conséquent indépendante de l'état du ciel.

Le procédé sur lequel on base l'essai des matières tinctoriales repose sur ce principe, que deux dissolutions formées avec des poids égaux d'une même matière colorante dans des quantités égales d'eau, examinées dans des tubes de même diamètre, offrent des nuances identiquement semblables, et que par contre des dissolutions faites avec des poids différents d'une même matière présentent des nuances dont l'intensité est proportionnelle à ces poids.

Pour essayer une matière colorante (une couleur d'aniline, par exemple), on dissoudra 1 gr. de matière type dans un litre d'eau, si elle y est soluble, ou dans 50 gr. d'alcool, auquel on ajoutera, après dissolution, la quantité d'eau nécessaire pour compléter un litre. D'un autre côté, on dissoudra également 1 gr. de la matière à essayer, de la même façon et dans les mêmes proportions que la matière type. On prend alors 10 cent. cubes de chaque liqueur que l'on verse dans les deux tubes du colorimètre; si l'une des liqueurs est plus foncée que l'autre (et généralement c'est celle du type qui présente le plus d'intensité), on y ajoute, à l'aide de la burette, quelques gouttes d'eau, et on agite le tout au moyen d'un tube en caoutchouc en y insufflant de l'air, et cela jusqu'à ce que l'identité des teintes soit obtenue. On lit alors sur la burette le nombre de centimètres cubes d'eau employés; le pouvoir tinctorial de la liqueur est en raison inverse des chiffres obtenus, c'est-à-dire que s'il a fallu ajouter 5 cent. cubes d'eau, la capacité colorante de la matière type sera à celle de la matière à essayer comme 15 à 10.

Il suffit, pour recommencer l'expérience, de faire pivoter horizontalement la burette, enlever l'agitateur et l'ensemble des deux tubes à faces parallèles, les laver à l'eau et les remettre dans leurs premières positions.

Les matières colorantes jaunes présentent à l'œil des variations d'intensité très-difficiles à apprécier; on remédie facilement à cet inconvénient en plaçant sur le réflecteur un verre bleu transparent. On produit ainsi des teintes vertes dont les variations d'intensité sont très-sensibles.

Le tableau suivant permet de se rendre compte des résultats obtenus avec cet appareil, et les quantités de matières colorantes

qu'il permet de doser, quantités inappréciables avec la balance la plus sensible :

Substances essayées.	Quantités dissoutes dans 1 litre.	Quantités appréciables.
Chlorhydrate de rosaniline.......	0gr,01	0gr,000007
Bleu d'aniline....................	0 ,01	0 ,000005
Cochenille	0 ,10	0 ,0002
Bleu de Prusse....................	0 ,05	0 ,00004
Vert végétal......................	0 ,20	0 ,0006
Gomme-gutte.......................	0 ,20	0 ,00006
Extrait de bois de campêche......	0 ,20	0 ,00002
Indigo............................	0 ,02	0 ,00002
Teinture d'orseille	0 ,02	0 ,00003
Caramel...........................	2 ,03	0 ,0012.

Sur une matière colorante secondaire produite dans la fabrication de l'alizarine artificielle, par M. H. PERKIN (1).

Dans une note antérieure, l'auteur a déjà fait mention de cette substance qui teint les mordants à la manière de l'alizarine, avec cette différence que les pourpres sont plus bleus et les rouges plus écarlates. Plusieurs analyses ont conduit pour ce corps à la formule $C^{14}H^{8}O^{5}$.

Cette matière colorante est difficilement soluble dans la plupart des dissolvants; elle cristallise dans l'acide acétique en agrégations de petits cristaux jaunes. La formule ci-dessus est celle qu'on assigne à la purpurine; mais les propriétés sont fort différentes. Ainsi la nouvelle substance donne un autre spectre d'absorption et ne fournit pas de solution fluorescente avec l'alun; sa solution dans les alcalis n'est pas rouge, mais violette, tout en présentant des bandes d'absorption moins marquées que l'alizarine. La solution ammoniacale est d'un rouge pourpre; cette solution ne produit pas de précipité avec l'aluminate de potasse. Elle est donc différente et de la purpurine et de l'alizarine.

Application pour laine du bleu Nicholson (2).

Le bleu Nicholson se distingue des autres couleurs d'aniline en ce que ce n'est pas le sel qui est soluble dans l'eau, comme pour la

(1) *Journal of the chemical Society*, t. x, p. 659. — Août 1872.
(2) *Dingler's polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 513.

fuchsine, le bleu et le violet d'aniline, mais bien la base qui est soluble, tandis que ses sels sont insolubles.

La base est incolore ou du moins peu colorée; pour obtenir une vraie couleur, il faut traiter la base fixée d'avance sur les fibres par un bain acide.

Pour teindre 5 kilogrammes de laine, on emploie une dissolution chaude de 30 à 45 gr. de bleu alcalin. On ajoute dans ce bain tiède 45 gr. environ de borate de soude. Ce borate agit comme alcalin; on peut le remplacer par la soude, la potasse, etc. L'addition d'une matière alcaline a pour but de neutraliser les acides que pourrait contenir le bain. On introduit la matière à teindre dans ce bain filtré et on chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition; on rince au sortir de ce bain à l'eau tiède, puis on passe l'étoffe dans un bain tiède contenant environ 300 gr. d'acide sulfurique pour 5 kilogr. de laine.

On passe la laine plusieurs fois dans ce bain, et elle y acquiert une belle couleur bleue; au sortir de ce bain on laisse refroidir, on lave avec soin et on continue l'opération comme de coutume.

La laine est ainsi teinte par un sulfate bleu insoluble, ce qui donne de la solidité à la nuance.

Colle liquide (1).

On obtient une très-bonne colle liquide par la dissolution de la gélatine dans l'éther nitrique; comme elle n'y est pas très-soluble, on n'obtient jamais une solution trop épaisse. On peut y ajouter quelques morceaux de caoutchouc coupés menus, et l'on agite de temps à autre pendant plusieurs jours.

(1) *Neues Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXXVII, p. 368.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 15 NOVEMBRE 1872.

Présidence de M. Schützenberger.

M. Riban fait remarquer, à l'occasion du procès-verbal de la précédente séance (tome XVIII, page 146), que son observation relative à l'aldol a été mal rendue. On lui a fait dire par erreur que l'aldol ne donne pas d'aldéhyde crotonique par l'insolation. M. Riban, au contraire, avait constaté que de l'aldol inodore, exposé par hasard à la lumière solaire, exhalait au bout de quelques jours une forte odeur d'aldéhyde crotonique.

M. Albert Damoiseau, 53, rue Monsieur-le-Prince, est nommé membre résidant.

M. L. Henry fait hommage à la Société d'un exemplaire de son Mémoire sur les dérivés éthérés des alcools et des acides polyatomiques.

M. Eug. Durrwell, chimiste à Saint-Étienne, envoie une note sur la préparation de l'aldéhyde par l'action du chlorure cuivrique sur l'alcool, en présence d'acide sulfurique. Les proportions qui paraissent les plus avantageuses sont : 2 parties d'alcool, 2 parties de chlorure cuivrique, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'eau.

M. Bourgoin dépose une note en son nom et en celui de M. Verne, sur un alcaloïde contenu dans le Boldo.

M. Silva entretient la Société de la préparation du *diisopropyle* par l'action du sodium, de l'argent ou de l'amalgame de sodium sur l'iodure d'isopropyle. L'attaque de celui-ci par l'argent ou le sodium a lieu vers 120-130°, avec dégagement de gaz (C^3H^6 et C^3H^8). Ce fait, pour ce qui concerne le sodium, est contraire à l'assertion de M. Schorlemmer, qui dit que l'attaque n'a lieu *ni à froid ni à chaud*. L'action de l'amalgame de sodium n'est complète qu'à 150°.

On obtient les mêmes gaz, en même temps que des hydrocarbures supérieurs, dont l'un bout à 130°, et a pour composition C^9H^{20}, soit

$$\begin{matrix} CH^2-C^3H^7 \\ | \\ CH-C^3H^7 \\ | \\ CH^3. \end{matrix}$$

Ce même hydrocarbure a été obtenu dans une opération ayant pour but la préparation du zinc-isopropyle.

Le but principal de ces expériences était d'obtenir un alcool $C^6H^{13}OH$ à l'aide du chlorure $C^6H^{13}Cl$ obtenu par M. Schorlemmer à l'aide du diisopropyle.

En même temps que ce chlorure on obtient, par l'action du chlore sur le diisopropyle retenant des traces d'iodure, un chlorure $C^6H^{12}Cl^2$. La saponification de ce dernier a donné à M. Silva un liquide aromatique qui paraît être une combinaison saturée et qui ne doit donc pas renfermer C^6H^{10}.

Le traitement de $C^6H^{13}Cl$ par l'acétate d'argent a fourni un liquide éthéré, doué de l'odeur de l'acétate d'amyle, et dont l'étude n'est pas terminée.

Le sodium ne donnant que peu de diisopropyle par l'action directe sur l'iodure, M. Silva a employé la méthode de M. Schorlemmer, en faisant intervenir l'éther. Si l'éther est anhydre, il n'y a réaction ni à froid ni à chaud, contrairement à ce qu'a annoncé le chimiste anglais qui avait peut-être employé de l'éther desséché seulement sur du chlorure de calcium, ce qui ne lui enlève pas toute l'eau; en effet, s'il reste des traces d'eau, la réaction a lieu tout de suite.

M. Friedel suppose que l'hydrogène de la petite quantité d'eau intervient dans cette réaction :

$$2C^3H^7I + Na^2 + 2H^2O = C^3H^7-C^3H^7 + 2NaHO + 2HI$$
$$2HI + 2NaHO = 2NaI + 2H^2O.$$

M. Berthelot n'accepte pas cette interprétation; il admet que le sodium forme d'abord avec l'iodure une combinaison RNa^2I qui fait alors la double décomposition avec une autre portion d'iodure:

$$RNa^2I + RI = R.R. + 2NaI.$$

M Lauth communique une note de M. Scheurer-Kestner relative à la perte du sodium dans la fabrication de la soude par le procédé de Leblanc.

M. Jungfleisch revient sur la transformation de l'acide tartrique

en acide racémique sous l'influence de la chaleur ; dans cette transformation, il se forme en outre de l'acide tartrique *inactif* (non dédoublable en acides droit et gauche), qui prend surtout naissance lorsqu'on chauffe au-dessous de la température nécessaire pour la formation de l'acide racémique. Ces transformations sont réciproques, car l'acide inactif finit par se transformer en acide racémique, et celui-ci, chauffé dans certaines conditions, fournit de l'acide inactif.

La séparation des acides racémique et tartrique inactif a lieu facilement en les transformant en sels potassiques acides : la crème de tartre racémique possède à peu près la solubilité de la crème de tartre ordinaire ; celle de l'acide inactif, au contraire, est très-soluble.

M. Jungfleisch ajoute quelques considérations sur les procédés de synthèse de l'acide tartrique et sur la nature de l'acide obtenu.

M. Jungfleisch combat ensuite une note de M. Ladenburg niant l'existence des deux benzines pentachlorées isomériques.

M. Petit rend compte de ses expériences sur la narcéine et sur son chlorhydrate. Il a obtenu ce sel en très-beaux cristaux renfermant N,HCl + 5aq.

Il a aussi observé une propriété intéressante du lactate de chaux. Lorsqu'on traite ce sel par une solution d'acide phosphorique, de manière à obtenir une solution de lacto-phosphate de chaux au dixième, on obtient une solution limpide si l'on opère à froid ; mais à chaud, il se dépose un précipité qui augmente notablement par une ébullition de quelques instants. Une grande partie de précipité se redissout par le refroidissement.

M. Schutzenberger présente à la Société des cristaux formés par l'union directe du brome et de l'éther.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur les deux benzines quintichlorées,
par M. E. JUNGFLEISCH (1).

M. A. Ladenburg a publié dans le dernier numéro du journal de la Société chimique de Berlin une note ayant pour objet

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 789. — 28 octobre 1872. — Voy. plus loin, p. 548.

de contester l'existence de celle des deux benzines quintichlorées que j'ai désignée par la lettre B : en répétant une de mes expériences qui consiste à faire réagir au soleil le chlore sec sur la benzine monochlörée, le chimiste allemand n'a pas obtenu le composé en question, et il en conclut que celui-ci n'existe pas. Je demande la permission de soumettre à la Société un échantillon du corps qui fait l'objet de la contestation et en même temps de maintenir mes conclusions, une expérience négative, fût-elle soigneusement faite, ne pouvant infirmer des expériences positives réalisées séparément par divers observateurs.

Tout d'abord M. Ladenburg a-t-il suivi exactement le procédé que j'ai indiqué? Nullement. Il a trouvé que ce procédé « lui aurait coûté énormément trop de temps et de peine (1) », et il a remplacé le chlore sec par le chlore humide. Ce n'est pas, à coup sûr, la dessiccation du gaz chlore qui, longue ou pénible, aarrêté mon contradicteur; c'est donc, comme je l'ai moi-même remarqué, que les réactions s'opèrent différemment avec le gaz humide et avec le gaz desséché. Cette seule observation, faite par l'auteur lui-même, me semble montrer que la modification apportée est regrettable pour la valeur des conclusions.

D'autre part, M. Ladenburg néglige de faire connaître sur quelle quantité de matière il a opéré. Après la remarque citée, ce renseignement serait fort important à avoir : je crois en effet que l'étude et la séparation d'une petite quantité du mélange complexe obtenu est aussi difficile, même pour ceux qui ont longtemps travaillé les corps de ce genre, qu'est longue et pénible la préparation d'un poids notable de produit.

Quoi qu'il en soit, les nouvelles expériences n'ont fourni à leur auteur qu'une seule benzine quintichlorée, celle que j'ai désignée par la lettre A. Ce corps se forme en effet dans la réaction, mais par l'intermédiaire d'un composé dont M. Ladenburg ne dit pas un mot, et qui cependant est le plus facile à isoler de tous ceux qui constituent le mélange, c'est le trichlorure de benzine monochlorée chloré $C^{12}(H^4Cl)Cl.Cl^6$. Ce dernier, qui est à la fois un produit d'addition et de substitution, se dédouble sous l'influence des alcalis en donnant de l'acide chlorhydrique et de la benzine quintichlorée A. Il est naturel que mon contradicteur n'ayant pas séparé

(1) « .... *Weil das andere Verfahren ausserordentlich zeitraubend und mühsam gewesen wäre.* »

ce composé du mélange, ait obtenu une plus grande proportion du corps qui en dérive, et ait éprouvé ainsi des difficultés dans la séparation des deux isomères.

Au demeurant, il ne m'appartient pas d'interpréter les expériences de M. Ladenburg.

Je ne saurais hésiter un instant à maintenir mes conclusions : lorsque j'ai obtenu pour la première fois le corps en question, une détermination trop rapide de son point de fusion et quelques apparences me l'ont fait confondre tout d'abord avec la benzine quadrichlorée A; cette erreur m'a conduit plusieurs fois à regarder comme faux et à répéter après purification du produit mes dosages de chlore et mes analyses. Or, tous les chiffres obtenus étant concordants, j'ai été amené ainsi à reconnaître la nature exacte de cette substance et à étudier de plus près ses propriétés. Ce n'est donc pas le désir de combattre ou d'appuyer une théorie qui m'aurait induit ici en erreur.

Un argument d'un autre ordre me semble de nature à lever bien des doutes. Quelque temps après la communication de cette partie de mes recherches à la Société chimique, et alors que je n'en avais pas encore fait imprimer les détails, un chimiste allemand, M. Otto, qui ne pouvait évidemment pas connaître mes résultats, établissait que l'action du chlore sec au soleil sur le sulfobenzide donne des corps dont il interprétait dès lors la formation par la production intermédiaire de benzine monochlorée, et qui sont identiques en effet à ceux que j'ai obtenus avec cette dernière substance. Or, M. Otto décrivait de son côté parmi ces produits la benzine quintichlorée B. Mais, objecte M. Ladenburg, il y a eu désaccord entre M. Otto et moi : il a échappé à mon contradicteur que ce désaccord n'était pas relatif au corps dont l'existence est contestée; il ne portait que sur le chlorure de benzine monochlorée chloré auquel M. Otto prêtait d'abord une composition différente, et sur le point de fusion de la benzine quintichlorée A, que M. Ladenburg a obtenue et qui dès lors n'est pas en question.

En terminant, qu'il me soit permis de répondre un mot à la dernière phrase de la note dont il s'agit. « C'est, ajoute M. Ladenburg, à ceux qui persistent à admettre comme réelle l'existence de deux benzines quintichlorées, d'en fournir la preuve par des expériences nouvelles et décisives. » Quelque temps avant la guerre, à la suite d'une séance de la Société chimique, M. Ladenburg me manifesta ses doutes, alors purement théoriques sur le point en question.

Je le priai aussitôt de vouloir bien venir au laboratoire où je travaillais, me mettant à sa disposition pour étudier et analyser les deux isomères. J'ai donc offert, il y a trois ans, au chimiste allemand, les preuves qu'il réclame aujourd'hui; il ne tenait qu'à lui d'en constater la valeur.

Je publierai dans quelque temps la suite de mes recherches sur les benzines chlorées de la deuxième série, et serai amené ainsi à décrire les dérivés de la seconde benzine quintichlorée.

Sur le chlorhydrate de narcéine, par **M. A. PETIT.**

J'ai étudié les propriétés de la narcéine, surtout au point de vue de sa solubilité.

Après des essais nombreux avec des solutions alcooliques et la plupart des acides, je me suis arrêté à l'acide chlorhydrique comme donnant les meilleurs résultats.

Les chlorhydrates de narcéine du commerce sont blancs ou jaunes, solubles ou insolubles. Ces différences de solubilité sont dues à la proportion plus ou moins forte d'acide chlorhydrique qui reste dans le composé.

On prépare en général le chlorhydrate par évaporation à siccité de la narcéine dissoute dans un excès d'acide. L'acide chlorhydrique se concentre dans les derniers produits, et le corps obtenu en renferme d'autant moins que l'évaporation a été plus prolongée.

Un second mode de préparation consiste à dissoudre la narcéine dans une quantité suffisante d'acide, à évaporer et laisser cristalliser les liqueurs suffisamment concentrées.

En prenant 1 gramme de narcéine, il faut employer $0^{gr},30$ HCl, vrai correspondant environ à 4 équivalents d'acide pour obtenir dans 100 et même 50 grammes d'eau une solution qui à froid ne laisse pas déposer de cristaux. En évaporant à 25 grammes on obtient par le refroidissement à peu près 1 gramme de cristaux blancs très-réguliers (prismes obliques à base de parallélogramme), gros comme de beaux cristaux de morphine et différant complétement des cristaux fins, linéaires de la narcéine.

Après dessiccation prolongée à la température ordinaire, ils perdent $^1/_{10}$ de leur poids à 100°. Ils correspondent à la formule N,HCl, 5HO.

On voit quelquefois au lieu des cristaux ci-dessus se former des cristaux très-fins occupant toute la masse du liquide, mais il suffit

d'agiter pour déterminer la formation des gros cristaux prismatiques.

Un troisième procédé de préparation reste à examiner, celui qui consiste à employer moins d'acide et à laisser cristalliser le chlorhydrate par refroidissement sans évaporation.

En prenant seulement 70 gr. d'une solution d'acide chlorhydrique à 3 gr. par litre et 30 gr. d'eau distillée, pour dissoudre à chaud 1 gr. de narcéine, on obtient par le refroidissement $0^{gr},26$ de cristaux en aiguilles fines correspondant à la formule 5N, HCl.

Si nous employons 30 gr. de solution acide et 70 gr. d'eau distillée pour 1 gr. de narcéine, il se dépose $0^{gr},42$ de cristaux ayant la formule 10N, HCl.

En présence d'un excès d'eau, le chlorhydrate NHCl, 5HO est décomposé et laisse pour résidu le corps 10N, HCl.

Il en est de même du corps 5N, HCl.

Il y a en présence deux affinités antagonistes, celle de l'eau pour l'acide chlorhydrique et celle de l'acide chlorhydrique pour la narcéine. Selon les proportions relatives d'acide chlorhydrique et d'eau en présence, on obtient des composés différents, qui au contact d'un excès d'eau sont tous ramenés à la formule 10N, HCl.

La narcéine est très-soluble dans la potasse et dans l'ammoniaque. Cette dernière base en s'évaporant l'abandonne sous la forme de cristaux d'une finesse extrême. Il suffit de 0,15 de potasse pour dissoudre 1 gr. de narcéine.

D'après mes expériences à la température ordinaire,

La narcéine		est soluble	dans	769	parties	d'eau.
Narcéine	+HCl	»	»	277	»	»
id.	+2HCl	»	»	150	»	»
id.	+3HCl	»	»	130	»	»
id.	+4HCl	»	»	50	»	»

Sur les hydrates des acides gras monobasiques,
par M. Edouard GRIMAUX.

La notion de l'atomicité des éléments ou équivalence des atomes, et par suite celle de l'atomicité des radicaux ou groupes d'éléments, ont puissamment contribué aux progrès de la chimie par l'immense quantité de travaux qu'elles ont suscités. Mais, comme toutes les théories qui, successivement, ont obtenu la faveur des chimistes, la théorie de l'atomicité laisse encore un grand nombre de faits inexpliqués. Aussi, en attendant qu'elle fasse place à une théorie plus

large qui, tout en la comprenant, l'étende et la complète, il est utile de diminuer le nombre des faits qui ne paraissent pas aujourd'hui cadrer avec elle, de telle sorte qu'avant de disparaître, ou plus exactement, avant de se transformer et de s'élargir, elle ait produit tout ce qu'elle renfermait déjà dans son sein.

Parmi les phénomènes que l'atomicité laisse en dehors de ses conceptions, il faut placer en première ligne la formation des corps renfermant de l'eau dite de cristallisation. Afin de distinguer des combinaisons atomiques proprement dites, celles où l'on rencontre l'existence de l'eau dans une molécule, sans que nous puissions en expliquer la raison d'être par l'atomicité des éléments, on a désigné ces dernières sous le nom de *combinaisons moléculaires*. Mot heureux, parce qu'il permettait de classer des combinaisons placées en dehors de l'atomicité, mais qu'il faut regarder comme une simple étiquette, et non comme une explication pouvant satisfaire l'esprit.

Une fois qu'on eut établi cette catégorie des combinaisons moléculaires, on y rangea une foule de composés qui ne paraissaient pas pouvoir s'accorder avec le principe de l'atomicité des éléments. Il en est cependant qu'on a regardés comme des combinaisons moléculaires, et qui doivent être considérés, à notre avis, comme de véritables combinaisons atomiques, ainsi qu'on peut s'en assurer par un examen plus attentif; tels sont : l'acide acétobutyrique, le biacétate de potassium de M. Melsens, les benzoates acides, etc. C'est ce qui semble devoir ressortir des considérations suivantes sur la nature des hydrates des acides gras monobasiques.

On sait que la fonction *alcool* est caractérisée par l'union d'un groupe hydrocarboné à un ou plusieurs groupes OH, groupement désigné sous le nom d'*oxhydride* et qui fonctionne comme monoatomique, car c'est un résidu de l'eau, H^2O, à laquelle est enlevé un atome d'hydrogène.

Les alcools sont dits : monoatomiques, lorsqu'au groupe hydrocarboné est fixé un seul oxhydryle; diatomiques, lorsqu'il en existe deux; triatomiques, lorsqu'il existe trois de ces groupes oxhydryles :

C^2H^5,OH	$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C^3H^5\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$
Alcool.	Glycol.	Glycérine.

Si nous considérons les deux alcools polyatomiques, *glycol* et *glycérine*, et si nous développons leurs formules de structure d'après la

notion de l'atomicité, nous constatons que chaque groupe oxhydryle est fixé à un atome de carbone différent. Ainsi :

$$\begin{array}{l} CH^2,OH \\ CH^2,OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^2,OH \\ CH,OH \\ CH^2,OH. \end{array}$$

Glycol. Glycérine.

Peut-il de même exister des alcools polyatomiques dans lesquels les groupes OH seraient fixés à un même atome de carbone? Par exemple, aura-t-on un glycol, isomère du glycol éthylénique et de formule suivante :

$$CH^3,CH\begin{cases}OH\\OH,\end{cases}$$

ou une glycérine ainsi constituée :

$$CH^3,C\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$$

Telle est la question qui a été soulevée dès l'origine de l'atomicité, et qui a été résolue négativement par M. Kekulé; il était à remarquer, en effet, que si l'on connaît un iodure de méthylène, un acétate méthylénique,

$$CH^2\begin{cases}O,C^2H^3O\\O,C^2H^3O,\end{cases}$$

on n'arrive pas à isoler le glycol méthylénique, $CH^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Dans les réactions où ce corps semblerait devoir prendre naissance, il se scinde en eau et en aldéhyde formique CH^2O, ou plutôt en les produits de condensation de cette aldéhyde. On peut multiplier cet exemple en rappelant les dérivés de l'aldéhyde acétique, de l'aldéhyde benzoïque, etc. Néanmoins, il nous semble que la solution négative de M. Kekulé ne saurait être acceptée dans un sens absolument rigoureux, surtout si l'on considère que l'hydrate de chloral présente, quoique peu stable, les caractères d'un véritable glycol chloré, fournissant des éthers à radicaux acides et alcooliques.

L'existence des composés renfermant deux ou plusieurs groupes OH fixés au même atome de carbone n'est en contradiction avec aucune des réactions générales actuellement connues; mais ils peuvent constituer des édifices plus ou moins stables, et dont l'individualité serait facilement méconnue.

Tels seraient, à notre avis, les hydrates des acides gras monoba-

siques, qu'il est permis de classer dans les séries parallèles à celle de la glycérine, en s'appuyant sur la théorie même de l'atomicité, avec laquelle ils paraissaient contradictoires.

Prenons la formule des corps saturés les plus simples dans lesquels trois groupes OH seraient fixés à un même atome de carbone, nous aurons :

$$CH\begin{cases}OH\\OH\\OH,\end{cases} \qquad CH^3,C\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$$

D'après les analogies, ces corps ont la formule d'une glycérine; voyons, en leur enlevant les éléments de l'eau, en les déshydratant, quels seraient leurs anhydrides :

$CH\begin{cases}OH\\OH,\\OH\end{cases}$ perdant H^2O, donnerait $CH\begin{cases}O\\OH\end{cases}$, et le corps $CH^3,C\begin{cases}OH\\OH\\OH,\end{cases}$

en perdant de même H^2O, fournirait le composé $CH^3,C\begin{cases}OH\\O.\end{cases}$

Or, le premier est l'acide formique, le second l'acide acétique; les glycérines hypothétiques que nous considérons fourniraient donc par déshydratation des acides gras monobasiques. Par conséquent, s'il existe des corps présentant cette réaction capitale de donner des acides gras monobasiques en perdant les éléments de l'eau, nous sommes en droit de considérer ces corps comme les glycérines prévues par la théorie, formées par l'union à un groupe hydrocarboné de trois groupes OH, fixés *à un même atome de carbone.*

Ces corps existent; ils ont été décrits par M. Liebig, par M. Dumas et M. Stas, on les nomme tout de suite; ce sont les hydrates des acides gras monobasiques.

M. Liebig, en effet, a fait connaître un hydrate d'acide formique, CH^2O^2,H^2O, un hydrate d'acide acétique, $C^2H^4O^2,H^2O$; M. Dumas et M. Stas ont signalé l'existence d'un hydrate d'acide valérique, $C^5H^{10}O^2,H^2O$. Il est vrai que ces corps sont peu stables; il n'est pas possible de prouver l'existence de ces molécules par l'étude de leurs densités de vapeur, car elles se dissocient à leur température d'ébullition, mais leur existence n'en est pas moins confirmée par d'autres considérations. On connaît en effet les éthers correspondants, éthylines, chlorhydrines, etc., dont nous parlerons plus loin. De plus, si nous remarquons que l'hydrate d'acide formique ne bout qu'à 106°, tandis que ses constituants entrent en ébullition l'un et l'autre à 100°, il nous est permis de regarder ce retard dans le point d'ébullition comme l'indice d'une véritable combinaison.

Quant à la dissociation facile de ces hydrates sous l'influence de la chaleur, on peut la rapprocher de celle de l'hydrate de chloral, dont la densité de vapeur à une température élevée et sous la pression ordinaire est celle d'un mélange d'eau et de chloral anhydre; et aujourd'hui la presque totalité des chimistes admettent que l'hydrate de chloral est une véritable molécule, un glycol chloré $CCl^3,CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$. C'est là une question de stabilité relative; la dissociation de ces corps s'effectue à une basse température, tandis qu'elle a lieu à une température élevée pour le perchlorure de phosphore, le bromhydrate d'amylène, etc.

Ainsi, pour les acides gras monobasiques, ou tout au moins pour les termes inférieurs, il existe des hydrates facilement dissociables en leurs éléments, et qui se caractérisent, comme les glycérines, par la présence de trois oxhydryles. De tels hydrates n'ont pas encore été observés pour les termes supérieurs de la série, et peut-être ne le seront-ils jamais. Ce serait un rapprochement de plus entre ces glycérines et les alcools polyatomiques ordinaires. Les termes élevés des glycols saturés se scindent eux-mêmes en eau et en anhydrides avec la plus grande facilité; ainsi le glycol décylénique ne peut pas s'isoler, et par la saponification de ses éthers on obtient, non le glycol correspondant, mais son anhydride, l'oxyde de décylène (Bauer).

Regarder les hydrates d'acide formique, d'acide acétique, d'acide valérique, comme des sortes de glycérines et les écrire :

$$CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH,\end{matrix}\right. \qquad CH^3,C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH,\end{matrix}\right. \qquad C^4H^9,C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH,\end{matrix}\right.$$

ce serait un simple jeu de formules peu digne d'attirer l'attention, s'il n'en découlait des notions plus générales.

Reprenons les formules de ces sortes de glycérines, qu'on serait tenté d'appeler *carbérines*, par analogie avec le mot de *carbinols*, si l'on ne craignait d'ajouter un mot à la science, reprenons ces formules et comparons-les avec celle de la glycérine :

$$CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad CH^3,C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}CH^2,OH\\|\\CH,OH\\|\\CH^2,OH\end{matrix}$$

Formyl-carbérine. Acétyl-carbérine. Glycérine.

De même qu'il existe un éther monoformique, un éther monoacétique de la glycérine :

$$\begin{array}{ll} CH^2(CHO^2) & CH^2(C^2H^3O^2) \\ \vert & \vert \\ CH,OH & CH,OH \\ \vert & \vert \\ CH^2OH & CH^2,OH \\ \text{Monoformine.} & \text{Monoacétine.} \end{array}$$

de même peut-il y avoir des éthers formique et acétique de la formyl-carbérine $CH(OH)^3$, et de l'acétyl-carbérine $CH^3,C(OH)^3$? L'éther formique de la première serait :

$$CH\begin{cases}(CHO^2)\\OH\\OH\end{cases} = C^2H^4O^4,$$

l'éther acétique de la seconde serait :

$$CH^3,C\begin{cases}(C^2H^3O^2)\\OH\\OH\end{cases} = C^4H^8O^4,$$

ainsi que le montre l'analogie avec la glycérine.

Les deux corps $C^2H^4O^4$ et $C^4H^8O^4$ existent, ainsi que le prouve l'étude de la densité de vapeur des acides formique et acétique.

Bornons-nous, en effet, à rappeler les observations faites sur la densité de vapeur de l'acide acétique. Elle fut tout d'abord étudiée par M. Cahours; cet éminent chimiste a constaté que la densité de vapeur de l'acide acétique ne correspond à la formule $C^2H^4O^2$ qu'à une température très-supérieure à son point d'ébullition. Elle est alors de 2,08, la densité théorique étant de 2,07 ; mais au-dessous de 230°, la densité est notablement plus forte, comme l'indiquent les chiffres suivants donnés par M. Cahours (1) :

Température.	Densité.	Température.	Densité.
125°	3,20	219°	2,17
130°	3,12	230°	2,09
140°	2,90	250°	2,08
150°	2,75	280°	2,08
160°	2,48	300°	2,08
171°	2,42	321°	2,08
190°	2,30	327°	2,08
200°	2,22	338°	2,08.

M. Bineau étudia (2) la densité de la vapeur d'acide acétique à

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XX, 51.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 229 et suivantes.

de basses températures et sous des pressions réduites ; il obtint les données suivantes :

Température.		Force élastique. mm.	Densité.
12°	....	5,23	3,92
20°	....	4,0	3,74
20°	....	5,6	3,77
20°	....	8,5	3,88
20°	....	10,0	3,96
30°	....	6,0	3,60
30°	....	10,7	3,73.

Plus tard, MM. Wanklyn et Playfair, en diluant la vapeur d'acide acétique dans l'hydrogène ou dans l'air, ont pu en prendre la densité à des températures peu élevées.

Ils sont arrivés aux résultats donnés par le tableau dans lequel G : V indique le rapport en volume du gaz permanent à la vapeur. Dans la première expérience, le gaz était de l'air ; dans les autres, de l'hydrogène (1) :

Température.	G:V	Densité.
95°,4	5:1	2,59
86°,5	2,5:1	3,17
79°,9	8:1	3,34
62°,5	16:1	3,90.

Le chiffre 3,90 obtenu par la dilution de la vapeur d'acide acétique dans 16 fois son volume d'hydrogène se confond avec le chiffre 3,96 observé par M. Bineau, à une température de 20° et sous une pression de 10 millimètres. Or, si nous remarquons que ce chiffre est presque double de celui 2,07 qu'exige la formule $C^2H^4O^2$, ne sommes-nous pas en droit d'admettre, comme l'ont fait MM. Wanklyn et Playfair, qu'à une basse température l'acide acétique est représenté par la formule $C^4H^8O^4$, qui en ferait l'acide diacétique ? M. Bineau avait du reste émis déjà cette hypothèse : « qu'on peut attribuer à l'acide acétique en vapeur plusieurs sortes de groupements moléculaires. Ainsi l'on pourrait supposer que ces atomes élémentaires sont capables de se grouper de deux façons, en formant tantôt des molécules conformes aux idées habituellement reçues, et tantôt des molécules de masse double.

« Dans cette hypothèse, le premier arrangement moléculaire

(1) *Proceed. of the Royal Society of Edinburg*, t. v, p. 395, et en extrait, *Répertoire de chimie pure*, 1862, p. 243.

subsisterait seul sous l'empire d'une chaleur suffisamment élevée. A 150°, sous la pression ordinaire, les deux sortes de molécules existeraient ensemble en quantité à peu près égale. Au-dessous de cette température, les groupes les plus condensés deviendraient prédominants, peut-être même un froid intense n'en permettrait-il pas d'autres. La chaleur ou la diminution de pression n'opéreraient que graduellement le dédoublement des derniers groupes (1). »

Néanmoins, après avoir émis cette hypothèse, M. Bineau ne crut pas devoir s'y rallier, admettant « que, quand l'expérience assigne à la vapeur ces fortes pesanteurs spécifiques, elle subit une influence spéciale, dont la puissance se fait généralement sentir sur toutes sortes de vapeurs. »

Pour nous, cet argument ne nous semble pas convaincant, et, comme l'ont fait MM. Wanklyn et Playfair, nous pensons qu'à basse température l'acide acétique a pour formule $C^4H^8O^4$, c'est de l'acide diacétique, ou, en d'autres termes, on peut le regarder comme l'acétine de l'acétyl-carbérine

$$CH^3,C\begin{cases}C^2H^3O^2\\OH\\OH,\end{cases}$$

dont la théorie des glycérines (carbérines) nous a fait prévoir l'existence.

L'acide acétique n'est pas seul à présenter cette condensation de sa molécule; l'acide formique présente également à de basses températures une densité de vapeur bien au-dessus de celle qu'exige la formule CH^2O^2.

La densité théorique de l'acide formique, pour la formule CH^2O^2, est de 1,59, chiffre que donne l'expérience à la température de 260°, tandis que prise à 20°, sous une pression de 24 millim., cette densité est presque double; elle est de 3,15, chiffre bien rapproché de 3,18, qui représente une molécule double d'acide formique, $C^2H^4O^4$, c'est-à-dire de l'acide diformique ou de la formine de la formyl-carbérine :

$$CH\begin{cases}(CHO^2)\\OH\\OH.\end{cases}$$

Quant aux acides butyrique et valérique, leurs densités de vapeurs ont offert à M. Cahours les mêmes anomalies que l'acide acétique.

(1) Bineau, *Mémoire cité*, p. 238.

Quelque idée que nous nous fassions de la constitution de ces corps, sur laquelle je reviendrai plus loin, il existe donc des acides diformique, diacétique, etc. Si deux molécules d'un acide monobasique peuvent se combiner, nous comprenons également la combinaison de deux molécules d'acides différents.

Une de ces combinaisons est isolée et a donné lieu à de nombreuses discussions ; je veux parler de l'acide acéto-butyrique découvert par Nœllner et étudié par Nicklès, fournissant des sels bien définis, et se dissociant par la distillation en acide acétique et acide butyrique, absolument comme la molécule d'acide diacétique se dissocie en deux molécules d'acide acétique (1).

L'acide acéto-butyrique est analogue à l'acide diacétique, et si l'on considère ce dernier comme l'acétine de l'acétyl-carbérine, le premier en est la butyrine :

$$CH^3{,}C\left\{\begin{matrix}(C^4H^7O^2)\\ OH\\ OH.\end{matrix}\right.$$

On a décrit également un acide acéto-propionique (2), qu'on peut écrire :

$$CH^3{,}C\left\{\begin{matrix}(C^3H^5O^2)\ (3)\\ OH\\ OH.\end{matrix}\right.$$

Les considérations précédentes nous permettent maintenant de classer un certain nombre de corps qu'on avait rangés dans les combinaisons moléculaires, et qu'on croyait en dehors de la théorie de l'atomicité : ce sont les sels acides fournis par les acides monobasiques et les métaux monoatomiques, et dont le type est le biacétate de potassium décrit par M. Melsens (4).

Ce biacétate, en effet, résulte de la substitution d'un atome de métal à l'acide diacétique ; il est représenté par la formule :

$$CH^3{,}C\left\{\begin{matrix}(C^2H^3O^2)\\ OH\\ OK.\end{matrix}\right.$$

De même dérivent d'acides condensés les biformiates de potassium et de sodium, les trichloracétates acides, les bibenzoates, etc.

Enfin les sels de l'acide butyro-acétique sont constitués comme

(1) Nicklès, *Journal de Pharmacie* [3], t. XXXIII, p. 351.

(2) How, *Quaterly Journal of the Chemical Society*, t. V, p. 1.

(3) La constitution de ces corps amène les mêmes réserves que celle de l'acide diacétique, sur laquelle nous reviendrons.

(4) Melsens, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XIX, p. 611.

le biacétate de potassium; et des butyroacétates se rapproche l'acétopropionate d'argent, qu'on peut écrire :

$$CH^3,C\begin{cases}(C^3H^5O^2)\\OH\\OAg.\end{cases}$$

Ainsi sont classés ces sels acides qu'on avait à tort placés parmi les combinaisons moléculaires, et qui ne sont pas contradictoires, comme on le pensait, avec la théorie de l'atomicité des éléments.

Arrivons maintenant aux éthers éthylique et chlorhydrique de nos carbérines; ce sont des composés bien connus et les plus stables de la série.

A la glycérine ordinaire correspond une trichlorhydrine, une triéthyline :

Glycérine.	Trichlorhydrine.	Triéthyline.
CH^2,OH	CH^2Cl	CH^2,OC^2H^5
$\vert$ CH,OH	$\vert$ $CH\ Cl$	$\vert$ CH,OC^2H^5
$\vert$ CH^2,OH	$\vert$ CH^2Cl	$\vert$ CH^2,OC^2H^5

A la carbérine formique $CH(OH)^3$ correspondent une trichlorhydrine $CHCl^3$, qui n'est autre que le chloroforme; une triéthyline $CH(OC^2H^5)^3$, éther de Kay ou sous-formiate d'éthyle.

A la carbérine acétique $CH^3,C(OH)^3$ correspondent le chlorure d'éthyle bichloré CH^3,CCl^3 décrit par M. Geuther, et l'éther $CH^3,C(OC^2H^5)^3$ obtenu par le même chimiste, qui l'a préparé en traitant le chlorure précédent par l'éthylate de sodium.

L'hydrate d'acide acétique, le chlorure, l'éther triéthylique sont donc entièrement comparables à la glycérine et à ses éthers chlorhydrique et éthylique; quant à l'acide diacétique $C^4H^8O^4$, nous l'avons comparé à la monoacétine de la glycérine, pour plus de facilité, et par suite sa formule de structure serait :

$$C^4H^8O^4 = \begin{matrix} CH^3 & & CH^3 \\ \vert & & \vert \\ C & -O- & CO \\ \diagup\ \diagdown & & \\ OH\quad OH. & & \end{matrix}$$

Mais est-ce bien là sa véritable constitution? Nous ne le pensons pas, et nous croyons plutôt qu'il est analogue aux anhydrides des alcools polyglycériques. Développons ce point de vue.

La glycérine $C^3H^5(OH)^3$, en se soudant à elle-même avec élimination d'eau, fournit les alcools polyglycériques. L'un de ces alcools, l'alcool diglycérique $C^6H^{14}O^5$, perdant lui-même une molécule d'eau, donne naissance à un anhydride, le *diglycide*, *pyrogly-*

cide ou *métaglycérine*, qui, finalement, dérive de la glycérine elle-même par perte de deux molécules d'eau. Le pyroglycide est à la glycérine ce que l'acide diacétique (d'après sa densité de vapeur) est à l'hydrate d'acide acétique ou acétyl-carbérine :

$$2[C^3H^5(OH)^3] - 2H^2O = C^6H^{12}O^4$$

Glycérine. — Pyroglycide.

$$2[CH^3,C(OH)^3] - 2H^2O = C^4H^8O^4.$$

Acétyl-carbérine. — Acide diacétique.

L'acide diacétique, analogue au pyroglycide par son origine, doit avoir une structure analogue :

$$CH^3-C\left\{\begin{matrix}-O-\\-O-\end{matrix}\right\}C-CH^3$$
$$\quad\ |\qquad\quad\ |$$
$$\quad OH \qquad OH.$$

Acide diacétique.

$$CH^2 - O - CH^2$$
$$CH,OH \qquad CH,OH$$
$$CH^2 - O - CH^2.$$

Pyroglycide.

Ce qui vient à l'appui de ces arguments et tend à prouver qu'ils ne sont pas en dehors des faits, c'est que les dérivés de l'acide acétique, de l'acide formique, etc., peuvent, comme les composés glycériques, se ranger dans une série parallèle à celle des acides phosphoriques. Les formules suivantes, écrites en notation typique, pour mieux faire ressortir les analogies, montrent ces relations; dans toutes on voit fonctionner des radicaux triatomiques, C^3H^5 pour la glycérine, PhO pour les acides phosphoriques, CH pour les formyl-carbérines, $C^2H^3 = CH^3,C$ pour les acétyl-carbérines :

$(C^3H^5)'''(OH)^3$	$(C^3H^5)'''\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\(C^3H^5)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\(C^3H^5)'''\end{matrix}\Big\}O^3.$
Glycérine.	Glycide (inconnu).	Pyroglycide.	Glycéryline.
$(PhO)'''(OH)^3$	$(PhO)'''\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(PhO)'''\\(PhO)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O^2\\ONa\\ONa\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(PhO)'''\\(PhO)'''\end{matrix}\Big\}O^3.$
Acide phosphorique.	Acide métaphosphorique.	Métaphosphate de sodium de Madrell.	Anhydride phosphorique.
$(CH)'''(OH)^3$	$(CH)'''\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(CH)'''\\(CH)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$	....
Formyl-carbérine.	Acide formique (à 260°).	Acide diformique.	
$(C^2H^3)'''(OH)^3$	$(C^2H^3)'''\left\{\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\(C^2H^3)'''\end{matrix}\left\{\begin{matrix}O^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}(C^2H^3)'''\\(C^2H^3)'''\end{matrix}\Big\}O^3.$
Acétyl-carbérine.	Acide acétique (à 230°).	Acide diacétique.	Anhydride acétique.

Des relations que nous avons établies dans les lignes précédentes, nous pouvons conclure comme il suit :

1° Les hydrates d'acides gras monobasiques, tout au moins pour les premiers termes de la série, sont des glycérines peu stables.

2° Les acides gras monobasiques considérés à de basses températures sont des anhydrides condensés de ces glycérines.

3° A une température élevée, ils constituent des anhydrides directs.

4° Lorsque nous dissolvons dans l'eau un acide, comme l'acide formique, l'acide acétique, il n'y a pas simplement dissolution, mais hydratation et dédoublement d'un anhydride condensé :

$$\underset{\text{Acide diacétique.}}{C^4H^8O^4} + 2H^2O = 2\underset{\text{Hydrate acétique.}}{\left[CH^3,C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.\right]}$$

Il est à remarquer que ces vues, malgré ce qu'elles ont de spéculatif, ne sont pas entièrement nouvelles dans la science. En rapprochant l'hydrate acétique ou acide orthoacétique de l'acide orthophosphorique, nous obéissons aux mêmes analogies qui ont conduit M. Odling à désigner comme *orthoazotates*, les azotates de la formule $AzO(OM)^3$, et comme *orthocarbonates*, les carbonates basiques $C(OM)^4$, dérivés métalliques d'un composé tétratomique $C(OH)^4$, dont on ne connaît que l'éther : l'*orthocarbonate d'éthyle* $C(OC^2H^5)^4$.

Les considérations que nous venons d'exposer sur les acides gras monobasiques nous permettent aussi de tenter l'explication de quelques faits obscurs encore, parmi lesquels nous pouvons signaler les phénomènes observés par M. Heintz, relativement aux points de fusion des acides gras solides.

N'est-ce pas parce que ces acides forment entre eux des combinaisons analogues à l'acide butyroacétique, à l'acide acétopropionique, que leurs points de fusion offrent des singularités si remarquables ? N'est-on pas en droit de penser que ces acides se combinent en donnant naissance à de nouvelles molécules, et que les points de fusion observés sont ceux de ces molécules, et non des moyennes des points de fusion des acides primitifs ? Nous aurions là un phénomène du même ordre que ceux fournis par les alliages, dont les points de fusion correspondent à des combinaisons définies.

Bien d'autres faits pourraient peut-être trouver leur explication dans la théorie des glycérines à anhydrides acides, mais il est inutile de s'arrêter à ces vues spéculatives, ce serait pour le moment aller au delà de l'expérience.

Il nous reste, afin de terminer ces considérations, à revenir à la question que nous nous posions au début. Peut-il y avoir plusieurs groupes OH fixés à un même atome de carbone? Oui, la solution négative de M. Kekulé était trop absolue, car, outre l'hydrate de chloral, les hydrates d'acides, etc., on peut lui objecter l'existence des glyoxylates qui renferment $\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CH(OM)^2 \end{matrix}$, des mésoxalates, dont la formule est:

$$\left\{\begin{matrix} [CO^2(M)]^2 \\ C\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

et peut-être de la propylphycite,

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ C(OH)^2 ; \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$$

mais en général, ce sont des combinaisons peu stables qui se dissocient avec la plus grande facilité en donnant de l'eau et des anhydrides.

Pourquoi ces combinaisons ont-elles si peu de stabilité? Pourquoi, de même, lorsqu'un atome de chlore et un groupe oxhydryle devraient se fixer à un même atome de charbon, la combinaison se détruit-elle avec élimination d'acide chlorhydrique? Nous ne pouvons encore donner d'explications satisfaisantes de ces phénomènes; nous en sommes réduits à constater les faits, en attendant que de nouvelles recherches nous permettent d'en indiquer la raison d'être.

ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les produits de réduction de l'éther orthoformique, par M. A. LADENBURG (1).

Si l'on traite l'éther orthoformique (100 gr.) par le zinc-éthyle (40 gr.) et le sodium (20 gr.), comme l'a indiqué l'auteur, pour la réduction de l'éther orthosilicique, il s'établit une vive réaction, avec dégagement de gaz combustible et séparation de zinc. Le produit ayant été fractionné, les portions passant au-dessus de 144° furent de nouveau traitées de même. Après cinq opérations semblables, on obtint environ 12 gr. d'un produit qui se sépara par la distillation en deux portions : l'une passant vers 100°, l'autre de 142 à 144°. Cette dernière portion fournit par des rectifications successives un liquide bouillant à 146° et dont la composition est intermédiaire entre celle de l'éther orthoformique et celle du premier produit de réduction : $CH(C^2H^5)^3O^2$.

Les portions inférieures fournissent un produit de réduction plus défini, renfermant 62,95 pour 100 de carbone et 15,38 d'hydrogène. Ce corps se dissout en grande partie dans l'acide sulfurique concentré ; la portion insoluble distillait à 95-98° et avait pour composition C^7H^{16}, formule vérifiée par la densité de vapeur. Cet hydrure d'heptyle, $CH(C^2H^5)^3$, d'après son mode de formation pourrait être nommé *triéthylméthane*. C'est un liquide incolore, d'une faible odeur de pétrole, bouillant à 96° et d'une densité de 0,689 à 27°. Il paraît différer des autres hydrures d'heptyle, notamment de celui que M. Friedel et l'auteur ont décrit sous le nom de carbodiméthyléthyle et qui bout à 86°.

Sur les benzines pentachlorées, par M. A. LADENBURG (2).

Les recherches de M. Jungfleisch et de M. Otto ont fait connaître

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t v, p. 752. — 1872, n° 15.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 789. — 1872, n° 15.

deux benzines pentachlorées. Ce fait est en contradiction avec la théorie de M. Kekulé sur les combinaisons aromatiques. C'est pourquoi l'auteur a cru devoir le contrôler. Il a préparé la benzine pentachlorée par le procédé de M. Jungfleisch; il l'a seulement modifié en soumettant la benzine monochlorée à l'action du chlore humide (au lieu du chlore sec). La séparation des produits chlorés eut lieu d'abord par distillation avec de la potasse alcoolique, puis par dissolution dans l'alcool et dans la benzine à des températures variées. Les portions ayant à peu près le même point de fusion furent réunies et soumises à une nouvelle cristallisation fractionnée. On obtint ainsi des substances fondant à 28-34°, à 78-84° et à 218-226°, qui furent purifiées par distillation, cristallisation, expression, etc. Après ce dernier traitement, les points de fusion sont les suivants :

	Point d'ébullition.	Point de fusion.
$C^6Cl^4H^2$	245-248°	27-28°
C^6Cl^5H	275-277	85-86°
C^6Cl^6	—	225°.

Il résulte de ces recherches que le chlore humide, en agissant sur la benzine monochlorée au soleil, ne fournit qu'*une seule* benzine pentachlorée. M. Jungfleisch avait obtenu celle-ci fondant à 74° et une seconde fondant à 175°. Il serait prématuré de conclure que cette dernière n'existe pas; néanmoins l'auteur doute de son existence (1).

L'auteur termine en faisant ressortir les différences qui existent entre les indications de M. Jungfleisch et celles de M. Otto; l'incertitude sur le point de fusion de la seconde benzine pentachlorée, qui oscille entre 175 et 198°.

Sur la dinitrobromobenzine et sur la phénylène-diamine, par MM. Th. ZINCKE et Fr. SINTENIS (2).

MM. Walker et Zincke (3) ont montré que les deux bromonitrobenzines, obtenues par nitration de la bromobenzine, donnent la même dinitrobromobenzine, fusible à 72° par l'action subséquente de l'acide nitrique. Si l'on admet pour la nitrobromobenzine fusible à 125° les positions 1 et 2, soit 1 et 6, et pour celle qui fond à 38°

(1) Voir page 531 les observations suggérées à M. Jungfleisch par la publication de cette note. (*Rédaction.*)
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. v, p. 791. — 1872, n° 15.
(3) *Bulletin de la Société chimique*, t. XVII, p. 355.

les positions 1 et 3, la binitrobromobenzine doit présenter les positions 1, 2, 3, ou 1, 3, 6, le brome occupant la place 1. Pour décider la question, on pouvait ou bien transformer la bromobinitrobenzine en binitrobenzine, ou bien remplacer à la fois le brome par de l'hydrogène et les groupes AzO^2 par AzH^2 pour la transformer en phénylène-diamine. C'est cette dernière voie qu'ont suivie les auteurs.

Cette réduction se fait aisément par l'étain et l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un sel double, à chlorure stannique et non à chlorure stanneux, de *paraphénylène-diamine* (celle qu'on dérive de la dinitrobenzine).

Le chlorure double $C^6H^4(AzH^2)^2, 2HCl + SnCl^4$ forme des prismes brillants et jaunâtres ; il est plus soluble que le chlorure double stanneux.

Le *chlorhydrate de phénylène-diamine* $C^6H^4(AzH^2)^2, 2HCl$ cristallise par l'évaporation de sa solution aqueuse en cristaux compactes, groupés concentriquement. L'acide chlorhydrique le précipite en fines aiguilles blanches.

La base elle-même, bien purifiée, fond à 61-62° et bout à 276-277° (le thermomètre plongeant en entier dans la vapeur), c'est-à-dire quelques degrés seulement plus bas que ne l'indique M. Hofmann. Elle a été comparée directement à celle que fournit la dinitrobenzine, et il ne peut y avoir de doute sur leur identité. Il suit donc de là que dans la dinitrobromobenzine les deux groupes AzO^2 occupent la même position que dans la dinitrobenzine et que la nitration de la benzine bromée s'effectue comme celle de la benzine.

Les auteurs arrivent à cette conclusion que dans la bibromonitrobenzine les positions occupées sont 1, 3, 6.

Dosage de l'asparagine, par **M. R. SACHSSE** (1).

Ce procédé repose sur ce fait que l'asparagine bouillie pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique se transforme en ammoniaque et acide aspartique et que ce dernier, ainsi que l'asparagine elle-même, n'est pas attaqué à la température ordinaire par la lessive de soude bromée. Si donc on applique la méthode de M. Knop (2) à une solution d'asparagine bouillie avec de l'acide chlorhydrique, il ne se dégage que l'azote provenant de l'ammo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. VI, p. 118. — 1872, n° 13.
(2) *Répertoire de chimie pure*, t. II, p. 262.



niaque qui s'est formée; de façon que 14 parties de l'azote mis en liberté correspondent à 132 parties d'asparagine anhydre.

Pour vérifier l'exactitude de ce procédé, l'auteur a d'abord fait usage d'asparagine pure qu'il a fait bouillir pendant douze heures dans un appareil à reflux avec de l'acide chlorhydrique, puis il a déterminé la quantité d'azote par la méthode de M. Knop. Les résultats ont été satisfaisants. Pour voir s'il est possible d'extraire quantitativement l'asparagine en présence de substances végétales, l'auteur a ajouté à des petits pois finement pulvérisés une quantité d'asparagine égale à celle que renferment ordinairement les légumineuses.

En opérant ainsi qu'il suit, on réussit facilement à séparer rapidement l'asparagine des matières végétales qui l'accompagnent : on fait bouillir pendant un quart d'heure environ 10 grammes de petits pois finement pulvérisés mélangés de 0gr,05 à 0gr,25 d'asparagine anhydre avec 200 centimètres cubes d'un mélange de volumes égaux d'eau et d'alcool. On mélange le liquide chaud avec 5 centimètres cubes d'une solution alcoolique de sublimé corrosif saturée à froid, étendu d'un égal volume d'eau; on agite avec soin et on filtre, le liquide passe d'abord un peu trouble, après quelque temps il est limpide et passe vite. On lave le précipité avec 200 centimètres cubes d'un mélange chaud d'alcool et d'eau, puis trois à quatre fois avec de l'eau froide. On obtient ainsi 500 à 550 centimètres cubes de liqueur filtrée. Le bichlorure de mercure élimine les matières protéiques entrées en solution et est sans influence sur l'asparagine, à laquelle il se combine. Cependant il faut le précipiter, car il attaque à la longue l'asparagine lorsqu'on la fait bouillir en présence d'un acide. C'est pourquoi on commence par évaporer le liquide au bain-marie; on reprend le résidu avec 50 centimètres cubes d'eau; on précipite par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on lave avec de l'eau bouillante, de manière à n'avoir que 100 à 120 centimètres cubes.

Pour que la méthode soit applicable, il ne faut pas que la matière végétale soumise à l'étude renferme d'autre substance soluble qui dégage de l'azote avec la lessive bromée, ou bien il faut pouvoir déterminer rigoureusement les quantités d'azote provenant de cette source afin de les défalquer.

L'expérience a démontré qu'en effet les petits pois renferment une substance qui donne de l'azote avec le réactif bromé.

L'auteur s'est assuré aussi que l'asparagine, dans tous les traite-

ments qu'on fait subir à la substance végétale, ne s'altérait que d'une manière insignifiante et ne se décomposait pas en ammoniaque et acide aspartique.

Il ne convient pas de faire bouillir trop longtemps avec l'acide chlorhydrique, une heure à une heure un quart suffisent.

CHIMIE APPLIQUÉE.

Métallurgie du manganèse et son essai métallurgique, par M. Hugo TAMM (1).

Préparation des flux pour le traitement des minerais de manganèse. — L'auteur emploie deux flux : 1° un flux blanc composé de

Verre porphyrisé	63,0
Chaux caustique	18,5
Spath fluor	18,5
	100,0

2° un flux noir renfermant

Flux n° 1	61,5
MnO^2 naturel, de bonne qualité	35,0
Charbon très-divisé (noir de fumée)	3,5
	100,0

Il est à remarquer que le charbon de bois, quelque finement pulvérisé qu'il soit, n'est pas utilisable; la réduction ne va jamais au delà du protoxyde de manganèse.

Il est bon de malaxer ce dernier flux avec de l'huile, de manière à former une pâte épaisse qu'on calcine fortement dans un creuset couvert. Le peroxyde est ramené ainsi à l'état de protoxyde, et la masse prend une couleur vert olive.

Il vaut encore mieux fondre un mélange de 34 parties du flux blanc, de 5,5 de suie et de 60p,5 de pyrolusite. On obtient ainsi 17p,5 de manganèse brut (qui est à peu près au manganèse ce que la fonte est au fer) et une scorie d'un beau vert olive, qu'on réduit en poudre et qui constitue un excellent fondant (flux vert, ou n° 3).

A une température élevée, ce flux vert devient fluide, ce qui facilite la réunion des globules métalliques en un culot. Les silicates

(1) *Chemical News*, t. XXVI, p. 111.

qu'il renferme non-seulement dissolvent la gangue du minerai, mais abandonnent en outre du silicium au manganèse, ce qui augmente sa fusibilité. Ces silicates donnent avec l'oxyde ferreux un silicate irréductible.

L'oxyde manganeux dont le flux vert est saturé empêche le manganèse réduit de se charger, au delà d'une certaine limite, de silicium, de carbone, de fer et de métaux terreux. Enfin le flux vert ne peut pas dissoudre d'oxyde manganique, ce qui permet la réduction de tout l'oxyde qu'il contient.

Creusets à employer. — En raison de la température nécessaire pour le traitement des minerais de manganèse, aucune des substances employées généralement pour les creusets, même la plombagine, ne résiste à l'action du fondant. L'auteur prépare ses creusets de la manière suivante :

On mélange intimement 3 parties de grapite et 1 partie d'argile réfractaire, et on en fait avec de l'eau une pâte dont on recouvre l'intérieur des creusets, sur une épaisseur en rapport avec la capacité, mais ne dépassant jamais un demi-pouce. Le creuset peut immédiatement servir, pourvu qu'on le chauffe progressivement.

Cet enduit résiste parfaitement à l'action des fondants. Ni le flux ni le métal n'y restent adhérents après la fusion, et l'un et l'autre se retirent aisément du creuset par un léger choc. Cette circonstance est importante, car elle permet de faire servir le creuset plusieurs fois de suite; il suffit de le recouvrir extérieurement d'une légère couche du mélange réfractaire.

Fusion des minerais de manganèse. — Les creusets ainsi préparés reçoivent un mélange, récemment préparé, de

Peroxyde de manganèse (riche)......	1000^{p}
Noir de fumée ou suie..............	91
Flux vert..........................	635
Huile (quantité suffisante pour humecter le mélange).	

Si le mélange est préparé plusieurs heures à l'avance, il peut prendre feu. Dans ce cas, il serait impropre à la fusion; on pourrait y remédier en rajoutant 45 parties de suie et un peu d'huile. On recouvre le mélange, légèrement tassé, d'une rondelle en bois, qui se carbonise pendant l'opération, ce qui protége parfaitement le mélange. De plus, le creuset est recouvert de son couvercle enduit du mélange réfractaire et convenablement luté. On chauffe peu à peu le creuset dans un fourneau à vent, et lorsqu'il ne s'en

dégage plus de gaz, on porte la température au rouge blanc, et on la maintient quelques heures.

Lorsque l'on juge l'opération terminée, on laisse refroidir lentement le creuset, on le vide et on sépare la partie métallique qu'on conserve dans un flacon sec et bien bouché.

La scorie, d'un vert olive, possède une structure cristalline; pulvérisée, elle constitue un excellent fondant en y mélangeant environ un dixième de son poids du flux blanc, n° 1, pourvu que le minerai ait été de bonne qualité.

La façon dont doit se faire le mélange de minerai et de fondant n'est pas indifférente. On mélange d'abord intimement le peroxyde de manganèse avec le noir de fumée, puis on y ajoute le flux et enfin l'huile. De cette manière la réduction a lieu avant que le flux entre en fusion et puisse dissoudre une partie du manganèse.

Affinage du manganèse. — Le procédé le plus simple est celui de Berthier, qui consiste à fondre le manganèse brut avec le huitième de son poids de carbonate manganeux. L'opération se fait aisément dans les creusets mentionnés plus haut.

Propriétés et composition du manganèse brut. — Les propriétés sont celles indiquées dans les Traités de chimie. L'analyse d'un échantillon a donné :

Manganèse	96,90
Fer	1,05
Aluminium	0,10
Calcium	0,05
Phosphore	0,05
Soufre	0,05
Silicium	0,85
Carbone	0,95
	100,00

Le minerai lui-même contenait 50,5 % de manganèse, soit :

MnO^2	79,50
Fe^2O^3	6,50
Gangue	10,50
Eau	3,50
Phosphate de chaux	traces.

Après affinage, le métal renfermait :

Manganèse	99,910
Fer	0,050
Silicium	0,015
Carbone	0,025
Autres substances	traces
	100,00

Essai docimastique du manganèse. — Si la métallurgie du manganèse prenait quelque développement, l'essai docimastique du minerai aurait quelque importance. Or, deux heures suffisent pour mener à fin plusieurs essais à la fois, pourvu qu'on ait sous la main les flux nécessaires. L'opération se fait en petit (500 à 1000 grains) aussi bien qu'en grand.

Pierres artificielles, par M. Fréd. RANSOME (1).

L'auteur, qui s'occupe depuis de longues années de ce sujet, a exposé récemment le résultat de ses recherches devant l'Association Britannique. Ses premières expériences consistaient à comprimer dans un moule du sable avec une lessive concentrée de silicate de potasse ou de soude. La masse présente après la dessiccation une grande dureté et une texture homogène ; mais elle ne résiste pas à l'action de l'eau. Si on la soumet à la calcination, elle abandonne après un certain temps des efflorescences de sulfate de soude, sel préexistant dans la lessive de silicate. Pour parer à cet inconvénient, la soude qui servait de point de départ était préalablement traitée par de la baryte.

Plus tard, M. Ransome chercha à rendre ses pierres insensibles à l'action de l'eau, sans les soumettre à la calcination. A cet effet, ainsi qu'il résulte d'une patente anglaise prise en 1861, il traitait la masse saturée de silicate alcalin par une solution de chlorure de calcium, qui fournit un silicate insoluble, et du chlorure de sodium qu'il enlevait par l'action d'un acide (?). Cette dernière opération était dispendieuse, et depuis 1870 l'auteur a modifié son procédé.

Il comprime dans des moules de la silice à infusoires (Kieselguhr), soluble dans la soude, avec du silicate de potasse ou de soude, de la chaux ou des substances calcaires, du sable, de l'alumine, etc., le tout mélangé intimement. Par suite de la formation de silicate de chaux, le produit durcit et se transforme en une masse compacte résistant à une grande pression.

L'auteur explique les phénomènes chimiques qui se passent dans cette opération par la décomposition du silicate de soude, qui donne du silicate alumino-calcique; tandis que la soude mise en liberté donne de nouveau du silicate alcalin par son action sur la silice à infusoires; ce silicate est ensuite de nouveau décomposé par la

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1872, p. 425.

chaux. Cette succession de réactions a pour limites la proportion de chaux et celle de silice; finalement il devrait rester de la soude. Mais dans le fait, la chaux ne décompose pas tout le silicate de soude, et il se forme un silicate de chaux, d'alumine et de soude, de sorte que cette dernière base ne reste pas finalement à l'état de liberté et n'a pas besoin d'être éliminée par des lavages ou d'autres procédés.

L'auteur donne aux pierres préparées par ce procédé le nom d'*apoenite*. Ces pierres acquièrent à la longue une grande solidité. Après dix semaines, leur résistance à la pression est exprimée par 566 kilogrammes par centimètre carré. Elles résistent aux influences atmosphériques aussi bien sous les climats froids de Russie que sous les climats chauds de l'Inde. Elles prennent la peinture, sont susceptibles de poli et peuvent très-bien servir à l'ornementation.

Conservation des œufs, par **M. GAFFARD** (1).

Les œufs frais sont maintenus, pendant trente à quarante minutes, dans une bassine contenant 5 kilogr. d'alun et 5 kilogr. d'eau, à la température de 45 à 50°. Après ce traitement, ils sont retirés et mis à égoutter.

On porte alors la dissolution d'alun à l'ébullition, et quand elle a atteint son maximum de température, on y plonge les œufs, par parties, pendant dix à quinze secondes; puis on les met à égoutter de nouveau. Lorsqu'ils sont refroidis, on les emballe dans une substance inerte empêchant le renouvellement de l'air : le son, la cendre, le coton, la sciure de bois sèche conviennent très-bien à cet usage. D'après l'inventeur, les œufs ainsi préparés peuvent se conserver pendant une année entière.

Revue des brevets anglais.

359. — *Production et décomposition du sulfate de sodium ou de potassium, d'acide chlorhydrique et de chlore.* W. WELDON, 5 février 1872.

On prépare du sulfate de sodium ou de potassium et du chlore ou de l'acide chlorhydrique en chauffant à une température assez

(1) *Bulletin de la Société d'Encouragement*, tome XVIII, 2e série, novembre 1872.

élevée un mélange de chlorure de sodium ou de potassium et de sulfure de manganèse, en présence d'un courant d'air ou d'air et de vapeur d'eau, ou en chauffant les chlorures de sodium ou de potassium mélangés à l'oxyde de fer ou de manganèse dans un mélange gazeux d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau.

Les sulfates ou les mélanges bruts produits dans ces réactions sont décomposés par une flamme réduisante ou par l'oxyde de carbone à une haute température; les produits solubles sont dissous et utilisés convenablement; les résidus insolubles de sulfure de manganèse ou de fer sont employés à produire à nouveau soit du sulfate de sodium, soit du sulfate de potassium.

404. — *Fabrication de liqueurs alcooliques*. J. H. Johnson, 8 février 1872.

Pour produire les liqueurs alcooliques telles que gin, vinaigre, etc., l'inventeur emploie l'amidon de maïs, riz et autres céréales, au lieu de la fécule de pomme de terre, ledit amidon sous l'action de la diastase de l'orge étant converti en dextrine et sucre, lesquels fournissent par fermentation de l'alcool.

413. — *Traitements des pétroles naturels*. J. Young, 8 février 1872.

Cette invention consiste dans l'emploi de l'acide chlorhydrique dans le traitement des huiles crues.

422. — *Traitement des huiles hydrocarburées*. E. A. Cooke et N. M. Henderson, 10 février 1872.

Les huiles sont filtrées ou agitées avec des corps pulvérisés, tels que du sable, du verre pulvérisé, de la ponce en poudre ou toutes autres substances insolubles, de manière à séparer le goudron acide contenu dans les huiles.

425. — *Obtention des prussiates rouge et jaune*. R. F. Smith, 10 février 1872.

Les liqueurs ammoniacales provenant de la distillation des schistes ou autres matières semblables sont employées à la production des prussiates, et particulièrement à la préparation des cyanoferrures et cyanoferrides de potassium.

426. — *Traitement des minerais de zinc et autres*. J. H. Johnson, 10 février 1872.

Les minerais de zinc ou de métaux volatils sont chargés sur une sole inclinée au centre d'un fourneau à réverbère, où ils sont soumis

à l'action d'une flamme réductrice et à une température suffisamment élevée pour produire la distillation du métal. Les vapeurs métalliques sont dirigées dans un condensateur construit de telle manière que le gaz oxyde de carbone, plus ou moins mélangé d'acide carbonique, puisse être refroidi, brûlé et employé pour chauffer le régénérateur qui approvisionne le fourneau à métal de la quantité d'air chaud nécessaire à la combustion du gaz provenant du générateur à gaz.

446. — *Raffinage et purification des huiles.* T. M. WILSON, 12 février 1872.

Cette invention a pour but de séparer les matières solides des huiles, de manière à les rendre fluides, la plupart desdites matières solides étant cristallisables, on arrive au moyen de la filtration à les séparer facilement (l'inventeur ne donne pas le procédé qu'il emploie pour déterminer la cristallisation).

448. — *Traitement des eaux impures et colorées.* S. FULDA. 13 février 1872.

On ajoute pour deux cents gallons d'eau colorée deux gallons d'un mélange de chaux éteinte et de sulfate de soude, on agite et on abandonne au repos : les impuretés et la matière colorante se précipitent, l'eau qui surnage peut alors être écoulée ; le résidu est employé comme engrais.

453. — *Sulfate d'ammoniaque.* P. D. DEANS et D. MONAUGHTON, 13 février 1872.

Le sulfocyanure d'ammonium est mélangé avec de la chaux et le mélange distillé dans une cornue. Les vapeurs ammoniacales mélangées de vapeurs d'eau sont recueillies dans de l'acide sulfurique. La liqueur est chauffée et évaporée au moyen d'un jet de vapeur, et le sulfate d'ammoniaque est recueilli et séché.

454. — *Combustible artificiel.* F. H. WARLICH, 13 février 1872.

Cette spécification provisoire décrit un appareil et un procédé permettant de convertir toutes les espèces inférieures de charbon en un combustible égal et supérieur même aux meilleurs charbons et aux combustibles artificiels fabriqués jusqu'à présent.

459. — *Hydrocarbures.* J. YOUNG, 14 février 1872.

Cette invention consiste à traiter les huiles ou bitumes naturels par l'acide chlorhydrique gazeux.

464. — *Conservation des substances animales et végétales.* H. B. Barlow, 14 février 1872.

Les substances animales ou végétales sont mises en contact pendant douze heures environ avec des sels solubles de chaux ou de l'eau de chaux. Les deux sels employés de préférence sont l'acétate et le bicarbonate de chaux.

475. — *Fourneaux pour le chauffage, le puddlage ou la production de la fonte ou du fer.* R. Edwards et T. Robinson, 15 février 1872.

Cette patente décrit une série de dispositions spéciales pour la construction des fourneaux devant servir à la production de la fonte, du fer ou du puddlage, mais le trait essentiel de l'invention consiste dans la facilité avec laquelle on peut rendre mobile la cheminée et la conduire à la hauteur des carneaux, suivant les besoins des opérations.

476. — *Préparation des carbonates et oxydes de plomb et de zinc pour les employer comme couleurs.* T. Rowan, 15 février 1872.

Les sels de plomb ou de zinc solubles dans l'eau sont traités en dissolution et sous pression par un carbonate alcalin, de manière à obtenir une double décomposition. Les sels de plomb ou de zinc sont préparés directement avec les minerais correspondants du métal pulvérisés et un acide. Enfin, pour obtenir les oxydes de zinc ou de plomb des carbonates, il suffit de décomposer ces derniers par la chaleur.

502. — *Distillation, brassage.* A. Bell et J. Walker, 16 février 1872.

Cette invention consiste dans l'application de spirales ou serpentins en fonte à la distillation et à la fabrication des produits chimiques.

508. — *Production du chlore et d'acide chlorhydrique.* J. Hargreaves et T. Robinson, 17 février 1872.

Ce procédé consiste à mélanger du chlorure de sodium ou du chlorure de potassium avec de l'oxyde de chrome, auquel on ajoute un sel ou de l'oxyde de magnésium ou de manganèse, puis à mouler le tout en briquettes. Ces briquettes sont placées dans un fourneau chauffé extérieurement et sont soumises à un courant d'oxygène ou d'air atmosphérique.

Il se forme du chromate de sodium ou de potassium et du chlore

libre. Si on veut produire de l'acide chlorhydrique, il suffit de faire arriver un courant de vapeur d'eau en même temps que l'air atmosphérique.

L'appareil se compose d'une série de fourneaux communiquant entre eux et pouvant être isolés au moyen d'une série de registres; les matériaux employés pour la construction de ces chambres ou fours sont des briques réfractaires, des briques de magnésie, ou du fer doublé de briques. Le courant d'air ou d'oxygène peut être surchauffé, de manière à ne pas refroidir le mélange à décomposer, sans pour cela arriver à fondre ladite masse.

Les proportions de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium et d'oxyde de chrome peuvent varier. Ce dernier doit pourtant être en excès; les inventeurs indiquent pour 1 partie de chlorure 2 ou 3 parties d'oxyde de chrome.

509. — *Fabrication des alcalis*. J. HARGREAVES et T. ROBINSON, 17 février 1872.

Les inventeurs préparent les carbonates et les hydrates de soude ou de potasse en réduisant les chromates de sodium ou de potassium (préférablement le chromate produit dans la fabrication du chlore ou de l'acide chlorhydrique, comme il est dit dans la patente ci-dessus) soit par l'oxyde de carbone, soit par l'hydrogène, soit enfin par un hydrocarbure ou tout autre corps pouvant produire avec l'oxygène, de l'acide carbonique ou de l'eau; l'hydrogène est employé lorsqu'on veut préparer des hydrates, l'oxyde de carbone et les hydrocarbures lorsqu'on veut obtenir des carbonates alcalins. La réaction se fait dans des vases fermés et chauffés préalablement au rouge sombre, les gaz sont forcés de traverser la masse, de manière à produire de l'oxyde de chrome et des hydrates ou des carbonates, suivant le gaz réducteur employé.

L'appareil doit être refroidi de manière à empêcher le contenu du vase de se transformer en chromate, en venant au contact de l'air atmosphérique. On emploie les procédés ordinaires pour séparer de l'oxyde de chrome les hydrates ou les carbonates formés.

Une modification indiquée par les inventeurs consiste encore à décomposer les chromates par le charbon en vase clos en présence d'un gaz réducteur et à l'abri du contact de l'air. Enfin les oxydes de chrome peuvent être employés de nouveau à la préparation des chromates ou à la fabrication du chlore.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

(TOME DIX-HUITIÈME, NOUV. SÉRIE, 2e SEMESTRE, 1872.)

C

D

H

J

K

L

M

N—O

P

Q — R

S

T

U—V

W

Y—Z

Articles sans noms d'auteurs.

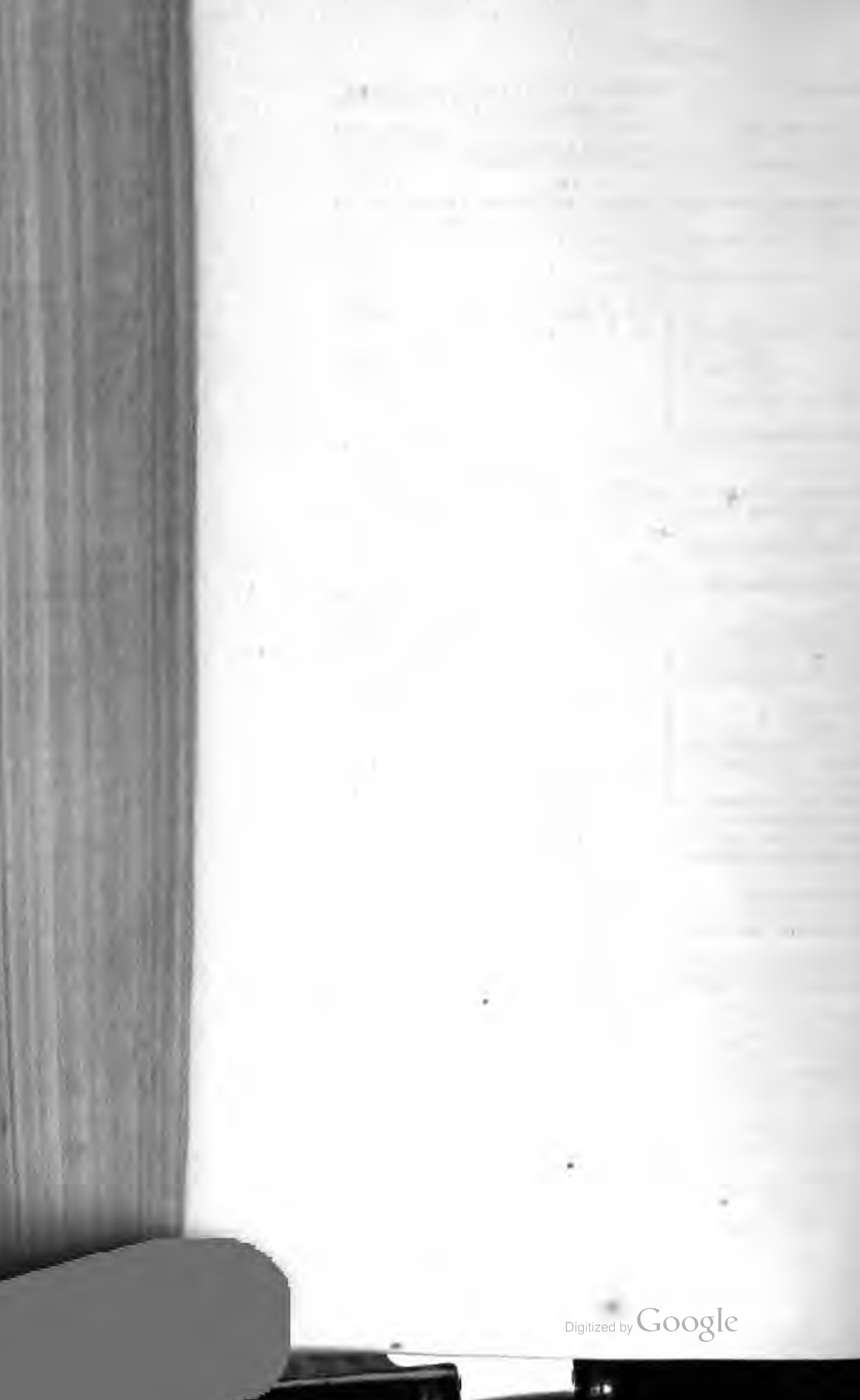


TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

(TOME DIX-HUITIÈME, NOUV. SÉRIE, 2e SEMESTRE, 1872.)

A

B

D

L

M

N

Q—R

S

T

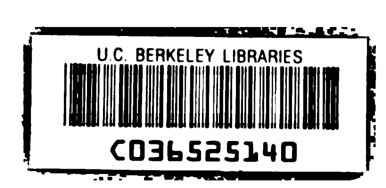
U — X

ERRATA.

Page 405, ligne 4, au lieu de « diméthylanthracène, » lisez « diméthylanthraquinon. »

Page 413, ligne 2 d'en bas, au lieu de « Matthiessen et Foster, » lisez « Matthiessen et C. R. A. Wright. »

12405. — PARIS, TYPOGRAPHIE LAHURE
Rue de Fleurus, 9



694

orés de la naphtaline, ont trouvé
s il est probable que son produit
ure de naphtaline chlorée fusible

le tétrachlorure de naphtaline en
180-190°, en employant 30 parties
bout de quelques heures le tétra-
renferme de l'acide chlorhydrique
$H^{10}Cl^2O^2$. Comme il est difficile
uantités notables de matière, j'ai
de plomb, et j'ai fait bouillir pen-
ure avec 30 fois son poids d'eau
en suspension.
us grande partie des matières so-
me une grande quantité de chlo-
$(OH)^2$. Il m'avait semblé d'abord
saire à la saponification, mais je
st le seul agent de décomposition
ue fixer l'acide chlorhydrique mis

ion 30 gr. de tétrachlorure de
d'eau et qu'on fasse bouillir le
ures, le tétrachlorure disparaît et
centrée à moitié par l'évaporation
staux d'un corps solide; du pre-
15 gr. pour 30 gr. de tétrachlo-
rendement théorique.
ps la formule $C^{10}H^{10}Cl^2O^2$, et la
les acides prouve qu'il se com-
bichloré d'une nouvelle série.

e, 0,697; Eau, 0,165;
ue, 0,397; Eau, 0,084;
gent, 0,2473.

	Calculé. $C^{10}H^{10}Cl^2O^2$.
	C = 51,50
	H = 4,29
6	Cl = 30,47
	O = 13,74
	100,00

Je donnerai à ce corps le nom d
à cause de ses relations avec l'hy
par M. Berthelot et qu'on peut a
Il est à remarquer que l'action
naphtaline ne remplace que 2 ato
qui semble assigner une valeur
du tétrachlorure; cette réaction n
dessous de M. *Græbe*, qui repré
de la manière suivante :

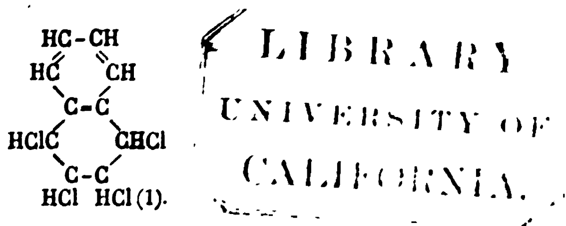
HC
HC
C
HClC
C
HC

Mais tout en *ne trouvant pas*
mettre la formule de M. Græbe,
une nouvelle, et qui ne serait pas
Le *glycol naphthydrénique* bic
nous l'avons dit plus haut, se
donnant aux doigts la sensation
brun, ou en paillettes brillant
lution aqueuse étendue ou co
le dissolvant à l'ébullition et
dans 4 fois son poids d'un mél
il se sépare alors en petits
lente de sa solution éthérée, i
durs, assez gros, mal détermi
Il est très-peu soluble da
soudre, près de 30 fois son p
assez facilement dans l'alcoo
Chauffé avec le chlorure d'
ques instants avec dégageme
cristalliser dans l'éther le pr
barrassé de l'excès de chlor
mélange de paillettes minces
Par des cristallisations

(1) Voyez Bulletin de la Sociét

nerai à ce corps le nom de *glycol naphthydrénique bichloré*, de ses relations avec l'hydrure de naphtaline $C^{10}H^{10}$ décrit Berthelot et qu'on peut appeler *naphthydrène*.

à remarquer que l'action de l'eau sur le tétrachlorure de ne ne remplace que 2 atomes de chlore par l'oxhydryle, ce ble assigner une valeur différente aux 4 atomes de chlore chlorure; cette réaction ne s'accorde pas avec la formule ci-de M. Græbe, qui représente le tétrachlorure de naphtaline nière suivante :



tout en ne trouvant pas de preuves suffisantes pour ad- formule de M. Græbe, il serait prématuré d'en présenter elle, et qui ne serait pas mieux appuyée.

col naphthydrénique bichloré $C^{10}H^{8}Cl^{2}(OH)^{2}$, obtenu comme ons dit plus haut, se présente en grains cristallins durs, aux doigts la sensation du sable, et légèrement colorés en en paillettes brillantes, suivant qu'il se dépose d'une so-queuse étendue ou concentrée. On le purifie facilement en vant à l'ébullition et en présence d'un peu de noir animal is son poids d'un mélange à parties égales d'eau et d'alcool; are alors en petits cristaux incolores. Par l'évaporation sa solution éthérée, il se présente sous la forme de prismes ez gros, mal déterminés.

très-peu soluble dans l'eau froide, et exige, pour se dis-près de 30 fois son poids d'eau à l'ébullition; il se dissout ilement dans l'alcool et dans l'éther.

avec le chlorure d'acétyle, il s'y dissout au bout de quel-ants avec dégagement d'acide chlorhydrique. Si l'on fait r dans l'éther le produit de la réaction, après l'avoir dé-de l'excès de chlorure d'acétyle, on voit qu'il constitue un de paillettes minces et nacrées et de cristaux en aiguilles. es cristallisations successives et répétées dans l'alcool

1. *Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 67. — 1869.

